den Vorgebirgen des *Kaukasus*, die andere, die *Terek*-Gruppe, in dem Küsten-Terrain zwischen *Terek* und dem Gebirge, am Abhange einer aus Sandstein bestehenden Hügelkette sich findet, durchaus Kali, theils in bestimmbarer, theils in nur nachweisbarer Menge. Die meisten dieser Quellen sind heifse, und ihre Temperatur steigt bis zu 72° R.

Orthoklas wird von den stärksten Säuren nicht angegriffen. Diefs ist ein Maafsstab für die Zersetzbarkeit eines Fossils durch Kohlensäure. Diese schwache Säure vermag zwar in langen Zeiträumen jedes Fossil, welches Alkalien und alkalische Erden enthält, zu zersetzen; allein diese Zersetzung geht um so schwieriger von statten, je weniger es durch die stärksten Säuren bei kurzer Einwirkung angegriffen wird. Albit und Oligoklas werden gewöhnlich als unzersetzbar von Säuren bezeichnet; sie widerstehen ihnen aber nicht in dem Grade, wie Orthoklas. Labrador wird durch Säuren, jedoch nicht ganz vollständig, zersetzt. Uebereinstimmend mit Struve's Versuchen zeigt sich daher, dafs die Zersetzbarkeit der Feldspathe durch Säuren mit Zunahme des Natrons steigt. Um so mehr steigt sie, wenn noch aufserdem Kalk, wie im Oligoklas, zutritt.

Struve *) untersuchte die folgenden drei Gebirgsarten im frischen und im verwitterten Zustande. Die relativen Verhältnisse von Kali und Natron waren:

	Kali	Natron
1) in einem Phonolit vom *Rothenberge* bei *Brüx*, im frischen Zustande	3,45 Proc.	9,70 Proc.
im verwitterten Zustande . .	5,44 „	3,26 „
2) in einem anderen Phonolit, im frischen Zustande	3,10 „	6,68 „
im verwitterten Zustande . .	6,68 „	3,80 „
3) in einem Basalt, im frischen Zustande	1,35 „	7,35 „
im verwitterten Zustande . .	2,62 „	2,31 „

Die Abnahme des Natron- und die relative Zunahme

*) A. a. O. Heft II. S. 18.

Digitized by Google

des Kaligehaltes zeigen deutlich, dafs das Natron durch die Verwitterung in bei weitem gröfserer Menge, als das Kali, fortgeführt wird. Es fragt sich sogar, ob Kali überhaupt fortgeführt worden ist.

Unter der Voraussetzung, dafs die ganze Menge des Kali zurückgeblieben sei, würden

in 1)	0,8	Natron
in 2)	0,73	„
in 3)	0,84	„

vom ursprünglichen Gehalte verloren gegangen sein, und diese ausgeschiedenen Quantitäten Natron würden noch mehr betragen haben, wenn auch vom Kali etwas verloren gegangen wäre.

Die Umwandlung des Orthoklas in Kaolin zeigt übrigens, dafs bei gänzlicher Zersetzung alles Kali fortgeführt wird. Damit stimmen auch die Versuche von Brongniart, Malaguti*) und von Crasso**) überein. So verminderte sich in dem Mondsteine von *Ceylon*, in seinen verschiedenen Stadien der Zersetzung und bis zur gänzlichen Verwitterung, das Kali nach den Ersteren in den Verhältnissen

14,81 : 13,50 : 1,32.

Nach Crasso zeigten die verwitterten Feldspathkrystalle aus dem rothen Porphyr bei *Ilmenau* nur noch schwache Reste von Feldspath. In den verwitterten Feldspathkrystallen aus dem Granit von *Carlsbad* war, wenn man die Analyse dieser Krystalle im frischen Zustande, von Struve, damit vergleicht, die Menge des Kali auf ungefähr $\frac{1}{2}$, die des Natrons auf fast $\frac{1}{4}$ herabgesunken.

Dem gemäfs scheidet sich bei Zersetzung eines Feldspaths, der Kali und Natron zugleich enthält, nicht blofs letzteres, sondern auch stets ein kleiner Bruchtheil von ersterem durch kohlensaure Gewässer aus. Es ist damit in Uebereinstimmung, dafs Kali, wenn es in einem Mineralwasser überhaupt gefunden wird, stets in viel geringerer Menge, als Natron vorkommt.

---

*) Annal. de Mines. Ser. II. p. 465.

**) Poggend. Annal. Bd. XLIX. S. 381.

Digitized by Google

Können wir aber auch sehr geringe Quantitäten von Kali, neben viel gröfseren von Natron in einem Mineralwasser noch auffinden? — Früherhin bediente man sich der Weinsäure als Reagens auf Kali. Pfaff *) bemerkt noch, dafs die Platinauflösung keineswegs zu den sehr empfindlichen Reagentien auf Kali gehöre, und von der Weinsäure in dieser Hinsicht übertroffen werde. Erst seitdem Berzelius darauf kam, das auf Kali zu prüfende Chlornatrium mit einer hinlänglichen Menge einer Platinauflösung in gelinder Wärme abzudampfen, und den Rückstand mit Weingeist zu übergiefsen, bietet die Platinauflösung ein sehr empfindliches Reagens auf Kali dar.

Es scheint, dafs das *Carlsbader* Wasser das erste Mineralwasser war, bei dessen Analyse dieses Verfahren in Anwendung gekommen ist. Alle früheren Analysen von Mineralwassern können daher in Beziehung auf die Gegenwart oder Abwesenheit von Kali nicht maafsgebend sein. Ueberhaupt begann mit Berzelius's Analyse des *Carlsbader* Wassers, im Jahre 1823, eine neue Aera in der Untersuchung der Mineralwasser. Erst diese Analyse hat die früher in Mineralwassern unbekannten Substanzen, wie Phosphorsäure, Flufssäure, Strontian und Lithion kennen gelehrt.

Seitdem dürften es wenige Chemiker versäumt haben, bei Analysen von Mineralwassern auf diese Substanzen und auf Kali zu prüfen. Ich selbst habe Kali in mehreren Mineralwassern, wie in denen von *Roisdorf* *), von *Lamscheid* **) u. s. w. in sehr geringen Quantitäten gefunden.

Keineswegs dürfen wir jedoch schliefsen, dafs da, wo die sorgfältigste Prüfung Kali nicht nachweist, es gar nicht vorhanden sei. Die empfindlichsten Reagentien können nicht bis ins Unendliche wirken; ein gewisser Grad der Verdünnung ist für jede Substanz die Grenze, über welche hinaus ihre Gegenwart durch Reagentien nicht mehr erkannt werden kann. Berzelius konnte, wie schon bemerkt worden, selbst nicht durch die sorgfältigste Prüfung Kali im *Carlsbader* Wasser auffinden; dennoch fand er es im Sprudelsteine.

---

*) Handb. d. analyt. Chemie, 2te Aufl. 1824. Bd. I. S. 309.

**) Die Mineralquellen zu *Roisdorf* 1826. S. 45.

***) Die Stahlquelle zu *Lamscheid* 1827. S. 47.

Digitized by Google

Es mag sein, wie er vermuthet, dafs dieses Alkali nur zuweilen in ihm vorkomme, es ist aber eben so wahrscheinlich, dafs es ein beständiger Bestandtheil, nur in so geringer Menge sei, dafs es nicht mehr durch die Platinauflösung nachgewiesen werden kann, und dafs es sich nur bei Bildung der Sprudelsteine, wo aus grofsen Quantitäten Wassers die Bestandtheile sich abscheiden, zum Absatze kommt *).

Aus diesen Bemerkungen ist wohl zu schliefsen, dafs es vielleicht kein einziges von Kali ganz freies Mineralwasser giebt; es sei denn, dafs völlig Kali-freie Feldspathe das Material hierzu liefern. Man möchte übrigens bezweifeln, ob es irgend einen Feldspath giebt, der absolut frei von Kali ist.

Die Zersetzung der verschiedenen Feldspatharten durch kohlensaure Gewässer geht ohne Zweifel mit allmähliger Ausscheidung und Fortführung aller darin vorhandenen Alkalien von statten. Kommen aber diese Gewässer mit verschiedenen Feldspatharten in Berührung: so werden die leichter zersetzbaren, wie Labrador, vorzugsweise und vor den übrigen zersetzt, und da in diesem das Natron stets bedeutend vorherrschend gegen das Kali ist: so wird jenes in viel gröfserer Menge, als dieses aufgelöst. Daher die Erscheinung, dafs aus Labrador-haltigen Gesteinen, aus Basalt u. s. w. Mineralquellen entspringen, welche reich an kohlensaurem Natron sind, während aus Gesteinen, in denen Labrador fehlt, dagegen andere, weniger leicht zersetzbare Feldspathe sich finden, auch an kohlensaurem Natron weniger reiche Mineralquellen hervorkommen.

---

*) Eine ähnliche Bewandtnifs hat es mit dem Eisen. Es giebt Mineralwasser, die eine so geringe Menge Eisen enthalten, dafs selbst die empfindlichsten Reagentien seine Gegenwart nicht anzeigen. Achtet man aber auf den Wasserabfluſs, so sieht man darin oft einen sehr merklichen Absatz von Eisenocher. Es ist klar, dafs sich da, wo beständig Wasser fliefst, der sich immer wiederholende Absatz von Eisenocher endlich so multipliciren müsse, dafs er merklich wird. In dem süfsen Wasser der Sümpfe wird man schwerlich durch Reagentien das Eisen erkennen; an der Regenbogenhaut auf der Oberfläche und an dem allmähligen Niederschlage von Eisenoxydhydrat erkennt man aber deutlich seine Gegenwart.

Digitized by Google

Eisenoxydulcarbonat.

In Gebirgsgesteinen, welche, aufser den Feldspatharten, keine anderen Alkali-haltigen Fossilien enthalten, können nur diese es sein, die den Gewässern Alkalien liefern. Fragt man, ob die durch Kohlensäure zersetzten Feldspathe auch andere, in Mineralquellen fast nie fehlende Carbonate, kohlensaures Eisenoxydul und kohlensauren Kalk, liefern können: so ist, was jenes Carbonat betrifft, erst die Frage zu beantworten, ob das Eisen als Oxyd oder als Oxydul in Feldspathen enthalten ist. Auf chemischem Wege ist diese Frage schwierig oder gar nicht zu beantworten, da eine directe Auflösung der Feldspathe in Säuren nur in sehr seltenen Fällen möglich ist. Müssen aber diese Fossilien mittelst kohlensaurer Alkalien in der Schmelzhitze aufgeschlossen werden: so geht das Eisen, wenn als Oxydul vorhanden, leicht in Oxyd über.

Die Verwitterungs-Verhältnisse der Feldspatharten geben uns jedoch Winke. Was zunächst den Orthoklas betrifft, so sehen wir, wie alle Granite, welche in der Verwitterung begriffen sind, ocherfarbig erscheinen. Diese Farbe rührt blofs vom Feldspathe her, wie man es deutlich an grobkörnigen Graniten sieht. Diese Färbung zieht sich mehr oder weniger in das Innere, und verschwindet zuletzt, wenn nicht die ganze Masse verwittert ist. An gröfseren Feldspathkrystallen, wie z. B. an denen von *Lommitz* in *Schlesien*, sieht man alle Spaltungsflächen mit einem ocherfarbenen Ueberzuge bedeckt. Alles dieses beweiset, dafs ursprünglich Eisenoxydul vorhanden war, weil sonst keine höhere Oxydation hätte stattfinden können.

Wenn nun diese Oxydation offenbar von eindringenden lufthaltigen Gewässern herrührt, so ist begreiflich, dafs kohlensäurehaltige das Eisenoxydul, in Folge der dadurch bewirkten allmähligen Zersetzung, auflösen werden.

Die bläuliche, span-, seladon-, berg-, apfel- und grasgrünen Färbungen der Feldspathe deuten nur auf Eisenoxydul. Die Fleischfarbe ist das Zeichen einer schon begonnenen, aber noch nicht vollendeten Oxydation; denn an den fleischfarbenen Feldspathen ist auf den Spaltungsflächen der Ocherüberzug besonders deutlich wahrzunehmen.

Digitized by Google

Ein indirecter Beweis für den Eisenoxydulgehalt in den Feldspatharten liegt auch darin, dafs das Kaolin häufig völlig eisenfrei ist. Diefs könnte nicht sein, wenn das Eisen als Oxyd vorhanden gewesen wäre; denn in diesem Falle hätte es bei Zersetzung der Feldspathe nicht von kohlensauren Gewässern fortgeführt werden können, sondern würde im Rückstande, im Kaolin, geblieben sein.

Im Orthoklas und Albit steigt die Menge des Eisenoxyds, und zwar im fleischfarbigen Feldspathe von *Lomnitz*, bis auf 1,75 Procent. Von diesem Maximum bis zum völligen Verschwinden, kommt es in verschiedenen Verhältnissen vor. In der grünen Abänderung aus *Sibirien*, im Amazonenstein findet sich, nach Abich, 0,3 Proc. Eisenoxyd und Kupferoxyd; hier scheint also das Kupfer das färbende Princip zu sein. Im Oligoklas aus dem Augitporphyr von *Ajatskaja*, nördlich von *Catharinenburg*, fand Francis *) die bedeutende Menge von 4,11 Proc. Eisenoxyd; und im *russischen* Labrador von den Ufern des *finnischen* Meerbusens sind, nach Klaproth **), sogar 5,25 Proc. vorhanden ***).

Was vom Eisen gilt, hat auch Bezug auf seinen häufigen Begleiter, auf das Mangan. Auf seine Gegenwart im Feldspathe deuten die Dendriten, welche man manchmal auf den Spaltungsflächen grofser Krystalle dieses Fossils findet.

---

*) Poggend. Annal Bd. LII. S. 470.

**) Beitr. Bd. VI. S. 256.

***) Interressant ist Klaproth's mineralogische Beschreibung. „Die Farbe dieses Labradors ist ein ungleiches Gemeng von schwarzgrau, hellgrau und braun, welche letztere von durchsetzenden braunen Klüften herrührt. Die Stellen, welche das Licht mit bunten Farben zurückwerfen, unter welchen die blaue und grüne Farbe die herrschenden sind, erstrecken sich selten über beträchtliche Flächen. Andere speifsgelb schillernde Stellen und Streifen werden von feinen strahlenbrechenden Rissen verursacht.“ Diefs deutet auf Eisenoxydul, und die braunen Klüfte können Ausscheidungen durch Verwitterung sein. Das Eisenoxydul könnte aber auch durch Gewässer in diese Klüfte eingeführt und darin in Eisenoxydhydrat umgewandelt worden sein, wodurch der so bedeutende Eisengehalt sich leichter erklären liefse.

Digitized by Google

Kalk- und Magnesia-Carbonat.

Die Tafel (S. 394 ff.) zeigt, dafs, mit nur zwei Ausnahmen, alle dort zusammengestellten Feldspathe Kalk enthalten. Auch die übrigen dort nicht aufgenommenen Analysen anderer Feldspathe weisen fast durchgängig einen, wenn auch geringen Kalkgehalt nach. Wir müssen vermuthen, dafs dieser Kalk denjenigen Quellen, die in Gebirgsgesteinen entspringen, welche aufser den Feldspathen keine anderen Kalk-haltigen Gemengtheile enthalten, ihr Kalkbicarbonat liefert.

Es ist bemerkenswerth, dafs sich in mehreren Kaolinen geringe Mengen kohlensauren Kalks finden. Wenn diefs auf der einen Seite zeigt, wie bei der Zersetzung der Feldspathe dieses Carbonat wirklich gebildet wird: so ist es auf der andern Seite befremdend, wie dasselbe von den Gewässern, welche die Alkalien fortgeführt haben, zurückgelassen werden konnte. Es ist übrigens wohl zu begreifen, wie Gewässer kohlensauren Kalk, den sie auf ihrem früheren Laufe Feldspathen entzogen haben, später, durch Austausch gegen Alkalien, wieder auf andere absetzen konnten. Ein solcher Fall hat gewifs bei den zersetzten Feldspathkrystallen aus dem rothen Porphyr bei *Ilmenau* stattgefunden; denn die 49 Proc. kohlensauren Kalks, welche Crasso darin gefunden hat, können unmöglich die Reste des früheren Kalkgehaltes sein. Wie verschiedenartig unter verschiedenen Umständen die Zersetzungen der Feldspathe sein können, zeigen die von demselben Chemiker untersuchten zersetzten Feldspathkrystalle aus dem Granit von *Carlsbad* und aus dem Syenit von *Geising* bei *Altenberg*, welche beide nur sehr geringe Mengen Kalk enthielten.

Berücksichtigt man die viel leichtere Zersetzbarkeit des Labradors gegen die viel schwierigere des Orthoklas, und die viel gröfseren Quantitäten Kalks in jenem, als in diesem: so sollte man erwarten, dafs Quellen, welche aus Labrador-Gesteinen, wie z. B. aus Basalt, kommen, bei weitem reicher an Kalkbicarbonat sein müfsten, als solche, welche ihre Bestandtheile aus Gesteinen ziehen, denen, wie z. B. dem Granit, Labrador gänzlich fehlt. Diefs ist aber, wie die obige Zusammenstellung (S. 375—376) zeigt, keineswegs der Fall. Die aus Granit entspringenden, *böhmischen* Quellen sind keineswegs durchschnittlich ärmer an kohlensaurem Kalke, als die in den Um-

Digitized by Google

gebungen des *Laacher-See's*, welche ihre Bestandtheile gröfstentheils aus Basalt und anderen Labrador-Gesteinen ziehen. Ohne Zweifel hängt diefs mit der geringen Auflöslichkeit (S. 379.) des Kalkbicarbonats im Wasser zusammen, so dafs selbst die an Kalk sehr armen Gesteine durch ihre Zersetzung doch so viel von dieser Erde liefern, als die Gewässer aufnehmen können.

Zwischen Labrador- haltigen und Labrador-freien Gesteinen findet der Unterschied statt, dafs bei Zersetzung der ersteren durch kohlensaure Gewässer eine viel gröfsere Menge kohlensauren Kalkes gebildet wird, als aufgelöst werden kann, während bei letzteren der gebildete kohlensaure Kalk ganz oder doch gröfstentheils aufgelöst wird. Daher die Erscheinung, dafs die in Zersetzung begriffenen Basalte mit Säuren mehr oder weniger brausen, nicht aber die in Zersetzung begriffenen Granite. Ich habe wenigstens bei Prüfung einer grofsen Zahl von mehr oder weniger verwitterten Graniten mit Salzsäure nicht einen einzigen gefunden, der damit gebraust hätte. Die gröfsere Zahl dieser Granite hatte ich selbst auf dem *Riesengebirge* gesammelt, und da dieselben, nach G. Rose *) Oligoklas enthalten, welchen er, wegen des bedeutend gröfseren Kalkgehaltes in Vergleich mit Albit, gerade von diesem unterschieden hat: so kann nicht bezweifelt werden, dafs diese Granite bei ihrer Verwitterung kohlensauren Kalk ausscheiden. Fand ich gleichwohl dieses Carbonat nicht, so folgt hieraus, dafs in demselben Verhältnisse, als es die Verwitterung ausscheidet, es auch die Gewässer fortführen. Woher sollten auch die aus Granit kommenden, warmen Quellen *Warmbrunn's* ihren Kalkgehalt erhalten, wenn er ihnen nicht von diesem Gesteine geliefert würde? —

Was vom kohlensauren Kalke gilt, gilt auch von der kohlensauren Magnesia. Die obige Tafel (S. 394 ff.) zeigt auch letztere Erde als einen ziemlich, jedoch minder häufigen Bestandtheil in den Feldspatharten, als die erstere. In mehreren Kaolinen finden sich gleichfalls und ebenso in den von Crasso untersuchten, zersetzten Feldspathkrystallen geringe Mengen von kohlensaurer Magnesia.

---

*) Poggend. Annal. LVI. S. 618.

Digitized by Google

Strontian und Baryt.

Es gehört nicht zu den Seltenheiten, dafs bei der Analyse von Mineralwassern die ausgeschiedene Kalkerde Spuren von Strontianerde zeigt. Berzelius war der erste, welcher letztere in den heifsen Quellen *Carlsbad's* auffand. Später entdeckte man sie in den übrigen *böhmischen* Mineralwassern, mit Ausnahme von *Teplitz*. Auch in den Mineralquellen zu *Salzbrunn*, *Aachen*, *Burtscheid*, *Pyrmont*, *Meinberg*, im *Alexisbrunnen* und im *Selkenbrunnen* wurde sie nachgewiesen. Unter den oben (S. 357 ff.) aufgeführten Mineralquellen haben mehr oder weniger merkliche Spuren dieser Erde zu erkennen gegeben, No. 1, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 15, 19, 20, 21, 29, 30, und die Mineralquellen zu *Heppingen* und *Biresborn*. Auch das Wasser des *Laacher-See's* zeigte ziemlich merkliche Spuren von Strontian.

Schwefelsaurer Strontian (Cölestin), kohlensaurer Strontian (Strontianit) und Baryt-Cölestin, sind ohne Zweifel secundäre Erzeugnisse; denn der Cölestin kommt in Drusenräumen von Mergel des Muschelkalkes und des Lias, auf Adern im Kalk- und im Sandsteine, in Spalten von Feuersteinen der Kreide, und auf Erzgängen, der Strontianit auf Erzgängen im Gneifse, im Glimmerschiefer und im Thonschiefer, und der Baryt-Cölestin auf der Insel *Drummond*, im *Erie-See* und bei *Kingstown* in *Ober-Canada* vor.

In allen diesen Fundorten sind die Strontiansalze ohne Zweifel durch Gewässer abgesetzt worden. Man mufs daher fragen, welche sind die ursprünglichen Fossilien, in denen Strontian vorkommt? — Bei der chemischen Analyse ursprünglicher Fossilien würde man gewifs eben so häufig, wie bei der der Quellwasser, Strontian finden, wenn man Veranlassung nähme, darauf seine Aufmerksamkeit zu richten. Da aber diese Erde, wie es scheint, stets nur in sehr geringen Quantitäten vorkommt und, bei der Analyse, mit der Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen wird: so entgeht sie leicht dem Chemiker, wenn er nicht diesen Niederschlag untersucht. Beim Auswaschen desselben kann überdiefs die oxalsaure Strontianerde, da sie in 1920 Th. kochenden Wassers auflöslich ist, leicht weggewaschen werden.

Digitized by Google

C. Gmelin's Analyse des Basalts von *Stetten* im *Högau* (S. 382) liefert, so viel mir bekannt ist, den einzigen directen Beweis von der Gegenwart der Strontianerde in einer krystallinischen Gebirgsart *). Indirecte Beweise lassen sich mehrere beibringen. So findet sich schwefelsaurer Strontian als Ausfüllung in Blasenräumen im Mandelstein, wie auf dem *Calton Hill* bei *Edinburgh*, zu *Bechely* in *Gloucestershire*, zu *Montecchio Maggiore* unweit *Vicenza*, zu *Castel Gomberto* u. s. w. Ebenso finden sich Strontianerde-haltige Arragonite in Blasenräumen und auf Klüften von Basalt, wie die von Stromeyer analysirten von der *blauen Kuppe* bei *Eschwege*, von *Aufsig*, von *Watsch* in *Böhmen*, und vom *Kaiserstuhl* (letzterer im Dolerit). Es ist klar, dafs die Materialien zu den Bildungen in den Blasenräumen nur aus dem umgebenden Gesteine kommen können; denn alles, was sich in diesen Einschlüssen findet, ist durch die Gewässer aus den Umgebungen extrahirt worden.

Dieses häufige Vorkommen von Strontianerde-haltigen Fossilien in basaltischen Gesteinen und die Gegenwart dieser Erde in so vielen unter den Mineralwassern der *Laacher-See*-Gruppe, welche ihre Bestandtheile diesen Gesteinen entnehmen, dienen sich gegenseitig zur Bestätigung. Ohne allen Zweifel ist die Strontianerde, wie die Kalkerde, als Silicat im Basalte, vielleicht im Labrador vorhanden, und wird erst durch Kohlensäure zu einem Bicarbonat, in welcher Verbindung sie in Quellen vorkommt. Da indefs das Strontiancarbonat in 1536 Th. kochenden, und in einer grösseren Menge kalten Wassers auflöslich ist, so kann es auch Kohlensäure-freies Wasser auflösen.

Findet sich die unter den alkalischen Erden am seltensten vorkommende Strontianerde so häufig in Quellen: so ist zu vermuthen, dafs die viel häufiger verbreitete Baryterde um

---

*) Er fand 0,112 Proc. Strontian, welches $\frac{1}{105}$ vom Kalkgehalte ist. Im *Carlsbader* Sprudel beträgt, nach Berzelius, der Strontian nur $\frac{1}{311}$ vom Kalkgehalte. Da die purpurrothe Färbung der Weingeistflamme durch Strontiansalze ein so empfindliches Reagens ist, so können noch viel geringere Quantitäten, wenn sie dem Kalke beigemengt sind, nachgewiesen werden.

Digitized by Google

so mehr in den letzteren anzutreffen sein werde. Dieſs scheint jedoch, nach den Analysen zu schlieſsen, nicht der Fall zu sein. Es sind nur wenige Quellen bekannt, in denen man Baryterde gefunden oder vielleicht auch nur zu finden geglaubt hat. Einige Chemiker führen sie an Kohlensäure, andere an Schwefelsäure gebunden an.

Nach Struve enthält der *Emser Kränchenbrunnen*, und nach Planiava die Mineralquelle zu *Luhatschowitz* kohlensauren Baryt; nach Brandes findet sich in den eisenhaltigen Mineralquellen *Pyrmonts*, so wie in der Trinkquelle *Meinberg's* schwefelsaurer Baryt. Nach meiner Analyse scheinen in der *Lamscheider* Mineralquelle Spuren von Baryterde vorzukommen.

In einer 24° warmen Quelle, wie das *Kränchen* zu *Ems*, die reich an kohlensaurem Natron ist, kann Baryterde nur als Carbonat gedacht werden, da, nach meinen Versuchen, selbst bei dieser Temperatur schwefelsaurer Baryt und kohlensaures Natron sich gegenseitig zersetzen, und schwefelsaures Natron auch unter den Bestandtheilen jener Therme vorkommt. In der kalten Quelle zu *Luhatschowitz*, welche keine schwefelsauren Salze enthält, ist Baryterde gleichfalls, wenn sie wirklich vorkommt, als Carbonat anzunehmen.

In den kalten Quellen *Pyrmont's*, worin schwefelsaure Salze die vorwaltenden Bestandtheile sind, und in welchen kohlensaures Natron nicht vorkommen kann, (s. unten) ist die Gegenwart der Baryterde nicht schwierig zu begreifen, da Brandes ihre Menge zu $\frac{1}{31200000}$ von der des Wassers angiebt. Ein solcher Grad der Schwerlöslichkeit eines Körpers würde mit den chemischen Begriffen von Unlöslichkeit nicht im Widerspruche stehen. In der *Meinberger* Trinkquelle beträgt, nach Brandes, der schwefelsaure Baryt gar nur $\frac{1}{3124000000}$ *).

*) Nach Klaproth's chemischem Wörterbuche soll bei gewöhnlicher Temperatur 1 Th. schwefelsaurer Baryt in 43000 Th. Wassers sich auflösen. Diese Angabe ist aber gewifs nicht richtig; denn wird 1 Th. Chlorbaryum in 200000 Th. Wassers aufgelöst, so wird die Flüssigkeit durch Schwefelsäure noch nach einiger Zeit trübe. Der schwefelsaure Baryt, welcher sich bildet, beträgt $\frac{1}{209424}$ der Flüssigkeit. Er fordert daher mehr, als die 209424-fache Quantität Wassers, zu seiner Auflösung.

Digitized by Google

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs Baryterde nur auf so wenige Quellen beschränkt sein sollte; es ist vielmehr zu vermuthen, dafs sie meist entgangen ist. Bei der chemischen Analyse der Mineralwasser erhält man diese Erde, wenn sie als Carbonat vorhanden ist, wie die Strontianerde, mit dem Kalke als oxalsauren Baryt. Wird dieser Niederschlag nicht einer sorgfältigen weiteren Untersuchung unterzogen, so entgeht die Baryterde dem Chemiker. Die Bestimmung dieser Erde gehört, wenn sie neben grösseren Mengen Kalk und zugleich mit Strontianerde vorkommt, nicht zu den leichtesten Aufgaben der analytischen Chemie.

Schwefelsaurer Baryt, das häufigste Vorkommen dieser Erde, und kohlensaurer Baryt sind, wenn man ihr Vorkommen beachtet, unstreitig secundäre Bildungen. Von dem Vorkommen des ersteren und seiner wahrscheinlichen Bildung wird später die Rede sein. Der letztere erscheint als diejenige Baryt-Verbindung, von der man am meisten vermuthen kann, dafs sie von Gewässern aufgelöst werde; denn sie löset sich in 4300 Th. kalten und in 2300 Th. kochenden Wassers auf.

Als Gemengtheil einer krystallinischen Gebirgsart findet man kohlensauren Baryt ebenso wenig, wie Strontian-, Kalk- und Magnesia-Carbonat. Wie könnte auch kohlensaurer Baryt, als untergeordneter Gemengtheil, in einer Gebirgsart vorkommen, von der man annimmt, sie sei auf feuerflüssigem Wege entstanden? — Bei der Analyse Alkali-haltiger Fossilien wendet man kohlensauren Baryt an, um durch starkes Glühen die alkalischen Silicate zu zersetzen und in kohlensaure Alkalien umzuwandeln, während der Baryt mit der Kieselsäure zu einem leicht zersetzbaren Silicate sich verbindet. Da der Chemiker ihn in grofsem Ueberschusse nimmt, das 3- bis 4fache des Fossils: so wird allerdings der gröfste Theil derselben nicht zersetzt; denn er verliert selbst in der stärksten Hitze seine Kohlensäure nicht. Gebirgsarten könnte es daher geben, in welchen, im Verhältnisse zu den Silicat-Gemengtheilen, kohlensaurer Baryt in bedeutendem Ueberschusse sich fände; denn solche Gesteine würden dieses Carbonat neben Barytsilicat enthalten. Da aber Gebirgsarten dieser Art nicht bekannt sind, so kann kohlensaurer Baryt keine ursprüngliche Verbindung sein.

Leicht ist, nach den herrschenden Ansichten, die Einwendung zu erwarten, dafs nach analogem Vorkommen des kohlensauren Kalks, als Kalkspath, in krystallinischen Gebirgsarten, wie im Basalt, Diorit u. s. w., auch der kohlensaure Baryt als ein solcher Gemengtheil auftreten könne. Diefs ist nicht in Zweifel zu ziehen, sofern Baryt als Silicat in einer Gebirgsart sich befände, welche der Verwitterung ausgesetzt wäre. Eben so wie in diesem Falle Kalk- und Magnesia-Silicate in Carbonate sich umwandeln, würde auch ein Barytsilicat zu einem Carbonate werden. Das Brausen krystallinischer Gesteine, wie des Basalts u. s. w. mit Säuren, kann manchmal wirklich theilweise von gebildetem Barytcarbonate herrühren. Alle solche Carbonate sind indefs, wie schon oben (S. 238—321) bemerkt wurde, secundäre Bildungen.

Was in Beziehung auf den kohlensauren Baryt, nach chemischen Gesetzen, als eine Nothwendigkeit erscheint, bestätigt vollkommen das Vorkommen dieses Carbonats. Wir finden Witherit auf Erzgängen im Thonschiefer, im Grauwackenschiefer, im Bergkalk, und in der Steinkohlen-Formation. Auch sein Vorkommen im Granit (*Bocza* in *Ungarn*) und im Feldspathporphyr ist nur gangförmig.

Sind nun schwefelsaurer- und kohlensaurer Baryt secundäre Erzeugnisse: so entsteht die Frage, wo finden sich die Fossilien, in welchen Baryt als primäre Bildung, als Silicat vorkommt? Diese Frage ist, in Ermanglung chemischer Untersuchungen, dermalen nur auf indirectem Wege zu beantworten.

Man denkt zunächst an Baryt-Harmotom und an Brewsterit: Zeolithe, in welchen Baryt als Silicat enthalten ist. Ersterer kommt aber am häufigsten in Blasenräumen und auf Kluftflächen von Basalt, aufserdem in Mandelsteinen, in Dolerit-Mandelstein, in Drusenräumen von Diorit vor. Kann dieses Vorkommen nur als ein secundäres betrachtet werden, so weiset es doch zugleich die primären Gesteine nach, worin Baryt enthalten ist. Es sind vorzugsweise basaltische und ähnliche krystallinische Gesteine von neuerer Bildung, in denen zwar die chemische Analyse bis jetzt noch keine Baryterde aufgefunden hat, aber gewifs auffinden würde, wenn sich die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf richtete.

Digitized by

Zu den bis jetzt analysirten Barytharmotomen gehört der vom *Schiffenberg* bei *Giefsen* aus dem Basalt-Mandelstein, nach Wernekink *), und der von *Oberstein* aus Blasenräumen der dortigen Mandelsteine, nach Köhler **). Von diesen beiden Gebirgs-Gesteinen ist also erwiesen, dafs sie Baryt enthalten. Nach dem specifischen Gewichte zu schliefsen (denn, wie schon L. Gmelin fand, ist das specifische Gewicht der Barytharmotome gröfser als das der Kalkharmotome) ***) gehört auch der bei *Dunbarton* in *Schottland*, in Höhlungen oder auf Klufiflächen einer basaltischen Felsart, vorkommende Harmatom zu den Baryt-haltigen †).

Auch in Gängen im Gneifs, zu *Strontian* in *Schottland* ††) (auf Baryt- und Kalkspath-Gängen) und im Glimmerschiefer zu *Kongsberg* in *Norwegen* (auf Erzgängen) und in Gängen im Thonschiefer zu *Andreasberg*, auf dem *Harze*, kommt Barytharmotom vor.

Wenn auch bei Gängen nicht mit derselben Gewifsheit aus den Gangmassen, wie bei den Blasenräumen aus den

---

*) Gilbert's Annal. Bd. LXXVI. S. 171.

**) Poggend. Annal. Bd. XXXVII. S. 570.

***) Vergl. Köhler a. a. O. S. 567 u. 568.

†) Blum (Oryktognos. 2te Aufl. S. 237 u. 238 trennt den Barytharmotom von dem Kalkharmotom (Phillipsit) und zählt zu letzterem den Harmotom in Dolerit-Mandelsteinen, in Diorit, Phonolith, Trachyt und in doleritischer Lava. Da die Harmotome von diesen Fundorten noch nicht analysirt worden sind, so wissen wir nicht, nach welchen äufseren Kennzeichen er sie für Kalk-haltige genommen hat. Nach Köhler (a. a. O. S. 574) kann man aus dem Vorkommen des Harmotoms mit Barytspath schliefsen, dafs er Barytharmotom sei; denn bis jetzt hat man noch nie Kalkharmotom mit Barytspath zusammen auf Erzgängen gefunden.

Für die Geologie ist es gewifs wichtig, dafs Harmotome von Fundorten, von welchen sie noch nicht analysirt worden, wenigstens geprüft werden, ob sie Baryt- oder Kalk-haltig seien; denn dadurch wird unsere Kenntnifs der Gebirgsgesteine, in denen Baryt vorkommt, erweitert.

††) Thomson's Morvenit von Strontian stimmt nach Damour's Analyse (Compt. rend. 1846. No. 18) völlig mit dem Barytharmotom von demselben Fundorte überein.

Einschlüssen, auf die Bestand- oder Gemengtheile des Nebengesteins geschlossen werden kann: so ist es doch höchst wahrscheinlich, dafs der Baryt in den eben genannten Gebirgsgesteinen (Gneifs, Glimmerschiefer und Thonschiefer) enthalten sei. Dafs der Harmotom auf nassem Wege in die Gangspalten geführt wurde, dafür zeugt unwiderleglich sein Hydratwasser von 14 bis 17 Proc. Am einfachsten ist die Vorstellung, dafs das Fossil oder seine Bestandtheile aus dem Nebengesteine durch Gewässer extrahirt wurden.

Brewsterit, besonders merkwürdig, weil er, nach Connel *) und Thomson **), die drei alkalischen Erden, Baryt, Strontian und Kalk zugleich enthält, ist gleichfalls ein secundäres Erzeugnifs; denn er findet sich auf Gängen in Gneifs, zu *Strontian* in *Argyleshire*. Auch zu *St. Turpet* bei *Freiburg* im *Breisgau*, am *Riesendamm* in *Irland*, im Depart. *de l'Isère* und in den *Pyrenäen* soll er vorkommen, obgleich die näheren Angaben über die Art des Vorkommens, in Gängen oder Blasenräumen, fehlen.

Unter den Fossilien, welche Auskunft über Baryt-haltige Gebirgsgesteine geben, sind es noch die Baryt-haltigen Manganerze, Psilomelan, Braunit, Hausmannit, Pyrolusit und Wad.

Der Psilomelan, die an Baryt reichste Verbindung, zeigt, dafs nicht in allen Gebirgsgesteinen, in welchen Manganoxyd vorhanden war, auch jene Erde sich fand; denn der von Fuchs ***) untersuchte aus dem *Baireuthischen* (das Gebirgsgestein, in welchem er gefunden wurde, ist nicht angegeben) enthielt keinen Baryt, oder nur eine Spur davon, dagegen 4,5 Proc. Natron-haltiges Kali, und der Psilomelan von *Horhausen*, ist, nach Rammelsberg †), ganz frei davon. In anderen Psilomelanen, wie von *Ilmenau*, nach Clausbruch, und von Gy, Depart. *Haute-Saône*, nach Ebelmen ††) finden sich Baryt und Kali zugleich. Auch der Psilomelan von *Hei-*

*) Poggend. Ann. Bd. XXI. S. 600.

**) Outlines Bd. I. S. 348.

***) Schweigger's Journ. Bd. LXII. S. 255.

†) Dessen Handw. Bd. II. S. 73.

††) Ebendas. 1stes Suppl. S. 121.

delberg, wahrscheinlich aus Klüften im bunten Sandsteine, enthält nach Rammelsberg *) 8,08 Proc. Baryt und 2,62 Procent Kali.

Für unsern Zweck, aus dem Vorkommen Baryt-haltiger Fossilien von secundärer Bildung auf Baryt-haltige Gebirgsgesteine zu schliefsen, können nur diejenigen Fundorte Interesse haben, welche Baryt-Psilomelan liefern. Da indefs der völlig Baryt-freie Psilomelan zu den Seltenheiten zu gehören scheint, und für unsere Betrachtung es einerlei ist, ob in diesem Fossile nur Baryt, oder blofs Spuren davon mit Kali, enthalten sind: so dürften wohl die meisten Gebirgsgesteine, in deren Gangspalten dieses Manganerz vorkommt, zu den Baryt-haltigen zu zählen sein.

Im *sächsischen Erzgebirge* ist Psilomelan ein sehr gemeines Mineral, vorzüglich in Gängen von Rotheisenstein, welche Gneifs durchsetzen. Der Psilomelan von *Schneeberg* enthält, nach Turner **), nur Baryt (16,4 Proc.). Der schon erwähnte Kali-Psilomelan von *Ilmenau*, nur 0,12 Proc. Baryterde enthaltend, findet sich auf Gängen im Porphyr. Der von Ebelmen analysirte, welcher 6,55 Proc. Baryterde enthält, findet sich in einem Lager von eisenhaltigem Thon, mit Krystallen von kohlensaurem Kalk, nahe unter der Erdoberfläche, bildet abgerundete Knollen, und ist so weich, dafs er mit dem Messer geschnitten werden kann ***).

Die eben genannten Fundorte, die traubenförmigen, nierenförmigen und stalaktitischen Gestalten, der Wassergehalt, welcher bis zu 6 Proc. steigt, zeugen ohne Widerrede für seine Bildung auf nassem Wege und höchst wahrscheinlich durch Extraction aus dem Nebengesteine. Der von Clausbruch untersuchte Psilomelan war indefs wasserfrei.

Fuchs zeigte, dafs das Kali im Kali-Psilomelan chemisch gebunden sei; denn Wasser, über dem fein gepülverten Fossil gekocht, reagirte nicht im mindesten alkalisch. Diese Reaction tritt aber sehr deutlich hervor, wenn das Fossil stark ausgeglüht wird: das Wasser zieht dann das Kali aus. Hieraus ist

*) Poggend. Annal. LXVIII. S. 513.

**) Ebendas. Bd. XIV. S. 211 ff.

***) Berzelius Jahresbericht. Jahrg. XXII. S. 199.

Digitized by Google

zu schliefsen, dafs der Baryt gleichfalls in chemischer Verbindung in dem Fossile enthalten sei. Berthier fand auch, dafs Wasser aus dem geglühten Fossile etwas Baryt auszieht, und dafs es, mit Kohlen geglüht, Manganoxydul und kohlensauren Baryt bildet.

Turner *) folgert aus seinen Versuchen, dafs im Psilomelan ein beträchtlicher Theil des Mangans als Superoxyd enthalten sei. Er hält dieses Fossil für Manganoxyd-Baryt und den Gehalt an Superoxyd von beigemengtem Pyrolusit herrührend, da beide fast immer und oft innig sich gemengt finden. Auch im Psilomelan von *Ilmenau* reicht der Sauerstoff nicht hin, mit dem vorhandenen Mangan Superoxyd zu bilden.

Wie Gewässer wirklich Baryt und Mangansuperoxyd absetzen können, zeigen die Quellen von *Luxeuil* **). Man fand an den Wänden der Bassins eine schwärzlichbraune Substanz, welche aus

Quarzsand	1,00	Gramme
Baryt	0,09	„
Mangansuperoxyd . .	0,70	„
Eisenoxyd	0,13	„
Ulmin	0,08	„
	2,00	„

bestand. Die wirkliche Gegenwart des Superoxyds zeigte sich durch Chlor-Entwicklung bei Behandlung des Sediments mit Salzsäure. Es war aber als solches gewifs nicht in den Gewässern aufgelöst, sondern hatte sich wahrscheinlich als Oxyd abgesetzt und nachher höher oxydirt.

Absätze von Manganoxyd aus Quellen gehören übrigens nicht zu den Seltenheiten; nur gleichzeitige Absätze von Baryt sind, aufser dem eben angeführten Falle, nicht bekannt ***). So fand man in der Gegend von *Nürnberg*, bei der Reparatur eines in Felsen gehauenen Wassercanals, eine ungeheure

*) A. a. O. S. 226.

**) Braconnot in Annal. de chim. et de physiq. T. XVIII. p. 221.

***) Es ist sehr wahrscheinlich, dafs man, bei künftigen Untersuchungen solcher Absätze, Baryt neben Manganoxyd öfters finden wird, wenn darauf die Aufmerksamkeit gerichtet wird.

Digitized by Google

Menge Manganoxydhydrat als Absatz *). Eine Quelle in der Nähe des *Vorgebirges der guten Hoffnung*, von 34°,7 R. Temperatur, soll eine sehr dicke Incrustation von Manganoxyd bis zu einer ziemlich grofsen Entfernung von der Quelle in den Abflufscanälen absetzen **). Kersten ***) fand in einer 16°R. warmen Mineralquelle im Hause der russischen Krone zu *Carlsbad* eine bedeutende Menge eines schwarzbraunen Absatzes, der stellenweise schon eine homogene, dichte Masse bildete und, aufser geringen Beimengungen von Kieselsäure und Eisenoxyd, eine dem Manganit ähnliche Zusammensetzung hatte. Bei der Auflösung in Salzsäure entwickelte sich Chlor. Er vermuthet, dafs die an mehreren Puncten von *Marienbad* vorkommenden Manganerze (Braunit und Psilomelan) wahrscheinlich gleichfalls Absätze aus Quellen sein möchten. Eine fortwährende Bildung eines wasserhaltigen Manganoxyd- und Eisenoxydsilicates durch Niederschlag aus Grubenwassern auf den tieferen Gezeugstrecken der Grube *Himmelfahrt* bei *Freiberg*, welcher aus

Kieselsäure	18,98
Manganoxyd	25,01
Eisenoxyd	22,90
Wasser	33
Spuren von Kupfervitriol, Zinkoxyd und Gyps	
	99,89

bestand, beobachtete Kersten schon früher.

In einer von mir selbst geöffneten Achatdruse, in den Mandelsteinen bei *Idar*, unweit *Oberstein*, fand ich im Innern auf den Amethystkrystallen eine dunkelbraune, weiche, knetbare Masse, welche bei ihrer Behandlung mit Salzsäure Chlor entwickelte und bei der nachherigen Analyse Manganoxyd, neben Eisenoxyd und Kieselsäure, gab. Weiter unten werden wir darauf zurückzukommen. Der Barytgehalt in jenem Absatze aus den Quellen von *Luxeuil* und das Vorkommen des Barytharmotom in den Blasenräumen jener Mandelsteine ver-

*) Leuchs im Journ. für pract. Chem. Bd. XXI. S. 399.

**) Townsend im l'Institut 1844. No. 529.

***) Karsten und v. Dechen's Archiv. Bd. XIX. S. 754.

Digitized by Google

anlafsten mich, einen noch vorräthigen Rest jener Masse auf Baryterde zu prüfen. Ich bekam indefs so zweideutige Resultate, dafs ich es nicht wagen kann, ihre Gegenwart anzunehmen.

Diese Beispiele von Sedimenten aus Gewässern, welche ganz oder gröfstentheils aus Manganoxyd bestehen, sind in so fern interessant, weil sie zeigen, wie die in Gängen und Drusen vorkommenden Manganerze gleichfalls mehr oder weniger frei von Eisenoxyd sein können. Die gewöhnlichen Ocher-Absätze aus den Mineralquellen halten in der Regel nur Spuren von Manganoxyd.

Was die übrigen Baryt-haltigen Manganerze betrifft, so bemerken wir folgendes:

Bis jetzt ist blofs der Braunit (Manganoxyd) von *Elgersburg* in *Thüringen*, welcher auf Adern im Porphyr mit Pyrolusit, Psilomelan und Barytspath vorkommt, von Turner *) analysirt worden, welcher darin 2,26 Proc. Baryterde fand. Da indefs dieses Fossil auch an andern Orten mit Pyrolusit und Psilomelan gefunden wird, so mag es häufig, wenn nicht immer, Baryt-haltig sein.

Der Hausmannit (Manganoxyduloxyd) von *Ilfeld* am *Harz* und von *Ilmenau*, gleichfalls aus Gängen im Porphyr, enthält, nach Turner und Rammelsberg **), 0,111 bis 0,15 Proc. Baryterde. Wahrscheinlich hält auch der zu *Leisa* unfern *Marburg* mit Psilomelan und Pyrolusit vorkommende Hausmannit Baryterde.

Der Pyrolusit (Graubraunsteinerz, Mangansuperoxyd) von *Elgersburg* und *Ilmenau*, wo er mit Barytspath und Manganit, so wie zu *Ilfeld*, wo er mit letzterem gleichfalls auf Gängen in Porphyr vorkommt, enthält, nach Turner und Scheffler ***), 0,5 bis 1,2 Baryterde. In einem Pyrolusit fand letzterer sogar 9,7 Proc. Ein von Arfwedson †) schon früher analysirter Pyrolusit, wahrscheinlich von *Undenaes* in

---

*) A. a. O.

**) Handwörterbuch Bd. I. S. 294.

***) Archiv der Pharmacie. Bd. XXXV. S. 260.

†) Schweigg. Journ. Bd. XLII. S. 210.

Schweden, ist frei von Baryt. Ebenso fand Plattner *) in dem von Breithaupt Polianit genannten Manganerz, welches das bis jetzt am reinsten vorgekommene Mangansuperoxyd zu sein scheint, keinen Baryt.

Bei dem ziemlich verbreiteten Vorkommen des Pyrolusits bleibt noch ein weites Feld zu Untersuchungen und zu Schlüssen offen, welche von den Pyrolusiten Baryt enthalten, und welche nicht, und in welchen Gebirgsarten Baryterde vermuthet werden kann und in welchen nicht.

Zwei im hiesigen Laboratorium vorräthige Braunstein-Arten zeigten einen sehr merklichen Gehalt von Baryt, als sie mit Salpetersäure digerirt und hierauf die abfiltrirten Flüssigkeiten mit Schwefelsäure versetzt wurden. Die Trübung verschwand nicht, als sehr viel Wasser und überschüssige Säure zugesetzt wurde. Der erstere ist von *Grettnich*, an der Südseite des *Hundsrücks*, und kommt in einem 2 bis 3 F. mächtigen Gange, welcher in einem Conglomerate aus Brocken von Quarz, Hornstein, Thonschiefer und Porphyr mit eisenschüssigem, thonigem Bindemittel aufsetzt, vor. Im Hangenden sind die Porphyr-Brocken ganz verwittert **). Der letztere (Psilomelan) ist von *Stromberg* bei *Kreuznach* auf dem *Hundsrück,* wo er eine reiche Lagerstätte auf dem Grauwackengebirge bildet. Er zeigt sich als eine zerfressene und durchlöcherte Masse. Höchst selten findet sich auf den Drusenräumen etwas Pyrolusit. Stellenweise, aber sparsam, ziehen sich beim Psilomelan oft mehrere Fuſs weit, nur wenige Linien dicke Parthieen von weifsem, fein-krystallinisch-körnigem Barytspath hin ***).

Wad ist höchst wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct verschiedener Manganerze. Er findet sich mit anderen Mangan- und mit Eisenerzen. Mit Ausnahme zweier Varietäten haben alle Analysen mehr oder weniger Baryterde nachge-

---

*) Poggend. Annal. Bd. LXI. S. 194.

**) F. v. Oeynhausen in Nöggerath's *Rheinland-Westphalen.* Bd. I. S. 268.

***) Nöggerath in Karsten's und v. Dechen's Archiv Bd. XVI. S. 470. Neuerdings fand man dort Barytspath in sehr bedeutenden Massen.

wiesen. Scheffler *) fand in einem Wad von *Ilmenau* 8,1 Proc. Baryterde, Rammelsberg **) in einer Varietät von *Rübeland* am *Harz* 3,66 Kali und 0,36 Baryterde. Letzterer schliefst hieraus, dafs Mangan darin nur theilweise als Superoxyd enthalten sein könne. Die Gegenwart der stärkeren Basen macht es wahrscheinlich, dafs der Wad, in seiner Zusammensetzung dem Psilomelan ähnlich, durch Metamorphose aus diesem entstanden ist.

Was den Wassergehalt im Braunit, Hausmannit und Pyrolusit betrifft, so ist er so gering, 0,4 bis 1,9 Proc., dafs man ihn nicht für wesentlich halten kann; im Wad steigt er aber bis auf 17,5 Proc. Man nimmt an, dafs der Pyrolusit im reinen Zustande gar kein Wasser enthalte, Scheffler giebt hingegen in dem von ihm untersuchten von *Ilmenau* 5,8 Proc. Wasser an. Abgesehen davon, läfst das Vorkommen aller Manganerze, sie mögen Baryt enthalten oder nicht, keine andere Vorstellung, als eine Bildung aus Gewässer zu. Interessant ist in dieser Beziehung die Bemerkung A. Vogel's ***), dafs Braunstein, der keine Spur von kohlensauren Salzen enthält, beim Glühen dennoch Kohlensäure liefert, was von einer geringen Menge beigemengten Kohlenstoffs herrührt. Dieser Kohlenstoff, so wie kleine Mengen von Chlornatrium, Chlorcalcium und Gyps, welche oft vom Wasser ausgezogen werden, wurden ohne Zweifel durch die Gewässer, aus welchen sich Manganoxyd absetzte, herbeigeführt †).

*) A. a. O.

**) Zweites Suppl. S. 167.

***) Journ. für pract. Chemie. Bd. I. S. 446.

†) Es ist längst bekannt, dafs man bei Bereitung von Sauerstoffgas aus Braunstein häufig, oder beinahe immer, etwas Stickgas erhält, welches sich noch vor dem Sauerstoffgas entwickelt und dem Wasser folgt. Berzelius (Lehrb. d. Chemie 5te Aufl. Bd. II. S. 762) bekam bisweilen ein saures Wasser, manchmal hatte auch das entweichende Stickgas einen deutlichen Geruch nach Stickoxydgas. Nachdem er verschiedene Ansichten über die Entstehung dieses Stickgases beleuchtet, kommt er zu der Vermuthung, dafs das Manganoxyd vielleicht, gleich dem Eisenoxyde, Ammoniak enthalte, dessen Wasserstoff dann durch das Superoxyd oxydirt und dessen Stickstoff gasförmig entwickelt werden würde.

Es ist wohl nicht zweifelhaft, dafs dieses Stickgas in Bezie-

Digitized by

Das Zusammenvorkommen des Manganoxyds und des Baryts führt zur sichern Vermuthung, dafs diejenigen Fossilien, welche das Manganoxyd liefern, auch Baryt enthalten.

Den Rotheisenstein-Lagerstätten des *Thüringer Waldes* schliefsen sich, nach Credner *), hauptsächlich in dem aus Porphyr und Melaphyr bestehenden Bezirke, die Fundorte von Manganerzen an. Sie bilden Spalten-Ausfüllungen im Porphyr, im Melaphyr, so wie in deren Conglomeraten; seltener im Granit. Sie kommen bald für sich allein, bald von Gangarten begleitet vor. Bei *Elgersburg*, in den Hauptfundorten am *Thüringer Walde*, kommen sie meist ohne Gangart vor; nur ausnahmsweise zeigen sich geringe Mengen von Baryt- und Kalkspath. Häufig kommen gröfsere und kleinere Fragmente des Porphyrs, in welchem die Gänge aufsetzen, in der Gangmasse vor. Pyrolusit und Psilomelan liegen in regellosen Massen zwischen Porphyr-Fragmenten, Letten und lettigem Wad in den Gangspalten. Es giebt Gänge bis 10 und 15 Fufs Mächtigkeit, andere sinken bis zu den zartesten Adern herab; dann erscheint die ganze Porphyrmasse, wie in einem Stockwerke, von Braunstein-Trümmern durchschwärmt. Die Tiefe, bis zu welcher sie niedersetzen, ist, nach Credner, noch nirgends erreicht, und die so oft wiederkehrende Ansicht, dafs sie in gröfserer Tiefe abschneiden, keineswegs bestätigt. Auf der Grube *Gottesgabe* sieht man den Braunstein in 300 Fufs Tiefe ungefähr 5 Fufs mächtig anstehen und tiefer niedersetzen.

Bei *Ilmenau* finden sich die Gänge im Porphyr und in einem röthlichbraunen, zum Theil tuffartigen Melaphyr, bei *Friedrichrode* im Melaphyr-Conglomerat in schalenartigen, den Saalbändern der Gänge parallelen, Lagen, und bei *Ilfeld*

---

hung zu dem Kohlenstoffgehalte des Braunsteins steht. Wir brauchen dann nicht weiter nach der Ursache zu suchen. Es sind Stickstoff-haltige organische Ueberreste, wie wir sie so häufig in Mineralsubstanzen finden, und die ein offenkundiges Zeugnifs geben, dafs sie durch Gewässer eingeführt worden, und dafs letztere Erzeugnisse auf nassem Wege sind.

*) Uebersicht d. geognost. Verh. Thüringens und des Harzes. 1843, S. 130.

Digitized by

im braunrothen, thonsteinartigen Melaphyr. Es mag, wie Credner bemerkt, in der Beschaffenheit des Nebengesteins begründet sein, dafs die gangartigen Lagerungs-Verhältnisse des Braunsteins bei *Ilfeld* noch undeutlicher ausgeprägt sind, als am *Thüringer Walde*. Selbst an der *Harzburg*, wo sich die Gangbildung noch entschiedener ausspricht, vermifst man scharf begrenzte Ablösungen; zahlreiche Seitentrümmer laufen vom Hauptgange aus und folgen ihm in geringer Entfernung. Seine Mächtigkeit sinkt durch diese Zertrümmerung oft von 2 bis 3 Fufs auf die Stärke von wenigen Zollen herab. Noch schwächer sind die zahlreichen Adern, welche den Melaphyr des *Möncheberges* durchziehen; nur hier und da erweitern sie sich zu ergiebigen Nestern.

Wenn die oben beigebrachten Beweise für die Bildung der Manganerze auf nassem Wege nicht für hinreichend erachtet werden sollten: so zeugen die eben geschilderten Gangverhältnisse ganz entschieden dafür. In die zartesten Adern, welche die ganze Porphyrmasse durchschwärmen, konnten die Manganerze, als feuerflüssige Massen gedacht, unmöglich dringen. Eine solche Ansicht vertheidigen zu wollen, wäre noch mehr, als die Vertheidigung des Umlaufes der Sonne um die Erde. Dagegen zeigen gerade der Mangel scharf begrenzter Ablösungen, die den Saalbändern der Gänge parallelen Lagen, die zahlreichen Seitentrümmer, dafs die Gewässer die Bestandtheile der Manganerze aus dem Nebengesteine herbeigeführt und in allen leeren Räumen, mögen sie weit oder eng sein, abgesetzt haben.

Wir erinnern an den oben bemerkten Braunstein-Gang bei *Grettnich*, der, wie mehrere der *Thüringer* Gänge, in einem Conglomerate aufsetzend, seine Gangmasse höchst wahrscheinlich aus dem Porphyr (Melaphyr?) extrahirt hat.

Es fragt sich nun, in welchen Fossilien der Porphyre und der Melaphyre Manganoxyd mit Baryt vorkommen kann. In jenen haben wir eine feldspathreiche, dichte Grundmasse, manchmal scharf ausgebildete Orthoklaskrystalle und Quarz. An verschiedenen Puncten findet man die Klüfte des Porphyrs mit einem lauchgrünen Letten (Chloriterde) ausgefüllt, welches auf Zersetzung eines, Eisenoxydulsilicat haltenden, Fossils deutet. An einer andern Stelle nimmt eine Porphyr-Varietät oft

Digitized by

dünne Blättchen eines röthlichbraunen, pinitähnlichen, mithin Mangan-haltigen Glimmers auf. In den schon erwähnten (S. 407) zersezten und von Crasso untersuchten Feldspathkrystallen aus dem rothen Porphyr bei *Ilmenau* zeigt sich neben 12,5 Proc. Eisenoxyd 0,17 Proc. Manganoxydul. Die ziegelrothe oder röthlich graue Farbe dieses Porphyrs läfst allgemein auf bedeutenden Eisengehalt schliefsen, wie denn auch Schweizer in dem rothen Porphyr von *Kreuznach* 5,5 und Kersten in dem Feldspathporphyr von *Freiberg*, 4,25 Proc. Eisenoxyd gefunden haben. Wo sich in Fossilien Eisen findet, darf man mit grofser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart von Mangan, wenn auch nur auf Spuren, schliefsen.

In keinem Feldspath, überhaupt in keinem Fossil von primärer Bildung hat man bis jetzt Baryt gefunden. Da es, seitdem man weifs, dafs der Feldspath Alkalien enthält, keinem Chemiker einfallen wird, Alkalien als Aufschliefsungsmittel anzuwenden; sondern am häufigsten kohlensaurer Baryt dazu verwendet wird: so ist damit schon die Möglichkeit der Entdeckung des Baryts, wenn er ein Bestandtheil sein sollte, abgeschnitten. Eben so wohl, als Kalk in verschiedenen Orthoklasen gefunden wird, kann man die Gegenwart der beiden, ihm so sehr ähnlichen, alkalischen Erden, Baryt und Strontian, vermuthen. Da aber die bisherigen Erfahrungen gezeigt haben, dafs die letzere Erde stets nur als ein sehr kleiner Bruchtheil den Kalk begleitet: so ist dasselbe vom Baryt zu erwarten. Wenn nun in den Orthoklasen der Kalk höchstens nur 3 Proc. beträgt: so kann der Baryt ein so kleiner Bruchtheil werden, dafs nur eine sehr sorgfältige Analyse ihn nachzuweisen vermag.

In den Melaphyren haben wir Labrador und Augit in einer dichten, Feldspath-reichen Grundmasse. Was vom Orthoklas gilt, hat auch Bezug auf den Labrador. In letzterem finden wir einen constanten und bis 12 Procent steigenden Kalkgehalt, welcher mit noch gröfserer Wahrscheinlichkeit Spuren von Baryt verbergen kann. Eisenoxyd bis zu 5,25 Procent ist in ihm vorhanden; mithin sind auch Spuren von Manganoxydul wahrscheinlich. Ueberdiefs fand Abich *)

*) Poggend. Annal. Bd. L. S. 347.

Digitized by Google

im Labrador aus der Lava des *Aetna* 0,89 Procent Manganoxydul.

Im Augit ist Manganoxydul ein sehr häufig vorkommender Bestandtheil, der in den von Kudernatsch analysirten fünf Varietäten freilich so gering war, dafs er nicht besonders bestimmt wurde, auf der andern Seite im rothen Mangankiesel bis zu 49 Proc. steigt. Da aufserdem im Augit Kalk ein nie fehlender Bestandtheil ist, so haben wir hinreichende Gründe, Spuren von Baryt in ihm zu vermuthen.

Dafs der Baryt von Fossilien abstammt, in denen er in Gesellschaft mit Kalk vorkommt, dafür spricht der Umstand, dafs bei *Ilmenau* und bei *Ilfeld* Kalkspath nächst Barytspath die Gangart der Manganerze bildet, und dafs auch bei *Elgersburg* jener, wenn auch nur ausnahmsweise, vorkommt.

Die Abstammung der Psilomelane, welche Kali allein oder mit Baryt enthalten, aus Orthoklas oder auch aus kalihaltigem Labrador, kann nicht zweifelhaft sein, da wir im rothen Porphyr und im Melaphyr kein anderes kalihaltiges Fossil, als Feldspath finden.

Analysen der Orthoklase, Labradore und Augite in den Porphyren und Melaphyren in der Nähe jener Manganerz-Gänge würden von grofsem Interesse sein, um unsere Vermuthungen, dafs in ihnen der Ursprung der Baryterde zu suchen sei, welche die Manganerze begleitet, zu bestätigen, oder zu widerlegen. Nach den Mittheilungen von Credner würde es nicht schwierig sein, sie rein aus dem Gesteine zu erhalten, da sie nicht selten, und, wie namentlich der Orthoklas und der Labrador, in ziemlich grofsen Krystallen vorkommen.

In Ermanglung dieser Analysen habe ich einige Gebirgs-Arten untersucht, in denen man mit einiger Wahrscheinlichkeit auf einen Gehalt an Baryt schliefsen konnte: 1) Mandelstein von *Idar* bei *Oberstein*, und 2) Kalkspath aus einem 6 Zoll mächtigen Gange in einem Diorit-Lager bei *Burden*, in der Nähe von *Boppard*, im Uebergangsgebirge.

Das Vorkommen von Barytharmotom in den Drusenräumen jener Mandelsteine liefs vermuthen, dafs man in letzteren Spuren von Baryt finden würde. Dieses Gestein braust stark mit Säuren, welches, wie sein äufseres Ansehen, eine weit vorgeschrittene Zersetzung anzeigt. Es wurde mit Salzsäure

Digitized by

behandelt und die erhaltene Auflösung, nach Fällung des Eisenoxyds mit Ammoniak, auf Baryt geprüft *); denn es war zu erwarten, dafs diese Erde mit den übrigen kohlensauren Erden unter den Zersetzungsproducten sich finden würde. Es konnte aber keine Spur von Baryterde aufgefunden werden. Bei der Behandlung des Steinpulvers mit Salzsäure entwickelte sich mit dem Kohlensäuregas etwas Schwefelwasserstoffgas. Der Mandelstein hält daher geringe Mengen eines Schwefelmetalls, wahrscheinlich Magnetkies. Als das gepulverte Gestein mit Wasser ausgekocht wurde, zeigte Chlorbaryum kein aufgelöstes schwefelsaures Salz an. Es konnte sich mithin während der Behandlung des Steinpulvers mit Salzsäure kein schwefelsaurer Baryt gebildet haben, welcher, da er beim Rückstande geblieben, der Prüfung entgangen wäre.

Entweder enthielt der untersuchte Mandelstein überhaupt nicht Baryt, oder letzterer war von den Gewässern schon fort-

---

*) Diese Prüfung geschah so, dafs man die vorhandenen Erden durch kohlensaures Ammoniak fällte, den Niederschlag auf das Filtrum brachte und auswusch. Die zuerst abfiltrirende Flüssigkeit und das Abwaschewasser wurden wiederholt mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt; es entstand aber keine Trübung. Diese Prüfung gründet sich auf die Auflöslichkeit des kohlensauren Baryts in reinem Wasser, in solchem Grade, dafs Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Alkali darin eine starke Trübung von schwefelsauren Baryt bewirkt, während Strontian- und Kalk-Carbonat von Kohlensäure-freiem Wasser in zu geringer Menge aufgelöst werden, um mit Schwefelsäure eine Trübung zu geben. Wasser, welches wiederholt durch kohlensauren Strontian filtrirt war, zeigte nicht die mindeste Trübung durch Zusatz von schwefelsaurem Natron, oder von Schwefelsäure. Dafs der schwerlösliche kohlensaure Kalk in einer Auflösung von reinem Wasser durch Schwefelsäure nicht angezeigt werden könne, ist von selbst klar; denn schwefelsaurer Kalk ist bei weitem löslicher, als kohlensaurer Kalk. Jene Prüfung auf Baryt scheint mir der durch Kieselfluorwasserstoffsäure vorzuziehen zu sein, weil Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze, die empfindlichsten Reagentien auf diese Erde, angewendet werden. Da sich kohlensaurer Baryt in einer stark salzhaltigen Flüssigkeit nicht auflöst, so mufs man die Prüfung der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure so lange fortsetzen, bis sie keinen Salzgehalt (salzsaures Ammoniak) mehr zeigt.

Digitized by Google

geführt worden. Es ist klar, dafs eine solche Prüfung mit Gesteinen von verschiedenen Stellen des Mandelstein-Gebirges, und namentlich von solchen vorgenommen werden müsse, in deren Nähe in Drusenräumen Barytharmotom gefunden wird.

Jenen Kalkspath wählte ich zur Prüfung, weil er ohne Zweifel vom Diorit herrührt; denn dieses Gestein braust, wie alle Diorite, stark mit Säuren. Der, durch seine Zersetzung mittelst kohlensaurer Gewässer gebildete, kohlensaure Kalk ist daher durch sie in die Spalte im Diorit geführt worden. Ist in diesem Gesteine auch nur eine Spur von Baryt enthalten, so ist zu erwarten, dafs sie mit dem Kalke in diese Spalte gekommen sei, und sich im Kalkspathe im concentrirten Zustande befinde. Der ziemlich weifse Kalkspath enthielt etwas kohlensaures Eisenoxydul, welches, wie das Kalkcarbonat, vom Diorit abstammt. Die sorgfältigste Prüfung liefs indefs keinen Baryt finden *). Sehr merkliche Spuren von Strontian zeigten sich aber in jenem Mandelsteine, wie in diesem Kalkspathe.

Es kann nicht fehlen, dafs die Extraction bedeutender Mengen von Manganerzen, wie wir sie in den genannten Puncten *Thüringen's* finden, sehr merkliche Zersetzungen der Porphyre herbeigeführt haben müsse. Irren wir nicht, so zeigen sich diese Zersetzungen in den Thonstein-artigen Massen, die sich dem Melaphyr anschliefsen, in den Reibungs-Conglomeraten (Credner) und in dem Uebergange des Melaphyrs in Mandelstein, wie zwischen *Ilmenau* und *Mannebach*, wobei die Grundmasse erdiger und mürber wird und sich so an eine tuffartige Bildung anschliefst, in welcher die letzte krystallinische Spur verschwindet, während Kalkspath in kleinen Adern und Nestern, oder häufiger in Kugeln und Mandeln erscheint. Unverkennbar zeigen sich jene Zersetzungen in der Tuff- und Thonschiefer-artigen Beschaffenheit des Melaphyrs, in welchem die Manganerz-Gänge von *Ilmenau* und *Ilfeld* aufsteigen und ebenso erleichterte der Conglomerats-Zustand des Nebengesteins der Gänge von *Friedrich-*

*) Ich werde meine Untersuchungen fortsetzen, und finde ich in irgend einem Gebirgsgesteine, welches, in Gängen oder in Drusenräumen, Baryt-haltige Fossilien einschliefst, Baryt: so werde ich die Resultate am Schlusse dieses Bandes mittheilen.

Digitized by Google

rode die Zersetzung desselben und die Extraction des Manganoxyds mit seinem beigemischten Baryt.

Die so sehr constante Begleitung der mehrmals genannten Manganerze von Baryt ist in chemischer Beziehung sehr interessant. Im Psilomelan ist diese Erde unstreitig in chemischer Verbindung; denn in welcher Form sollte sie beigemengt sein? — Die Analysen geben keine Kohlensäure an, die Baryterde ist also nicht als Carbonat vorhanden, und da das Fossil in Salzsäure auflöslich ist, so zeigt schon dieser Umstand, dafs die Baryterde nicht an Schwefelsäure gebunden sein könne. Die Kieselsäure beträgt zu wenig, als dafs man vermuthen könnte, sie sei als Silicat vorhanden. Da man in keinem Falle annehmen kann, die Baryterde sei in reinem Zustande, als Aetzbaryt, vorhanden: so kann ihre chemische Verbindung mit Manganoxyd nicht bezweifelt werden; obschon es sehr auffallend erscheint, dafs der Psilomelan nicht in selbstständiger Krystallform erscheint, sondern nur in Verdrängungs-Pseudomorphosen nach Barytspath, Flufsspath und Würfelerz.

Was den Barytgehalt in den übrigen Manganerzen betrifft, so ist so viel gewifs, dafs diese Erde auch darin nicht an Schwefelsäure gebunden sei; ob aber an Kohlensäure, diefs ist noch nicht entschieden und dürfte auch schwierig zu entscheiden sein, da, namentlich der Pyrolusit, für sich geglüht, Kohlensäure giebt, und leicht bei der Behandlung mit Salpetersäure aus den organischen Ueberresten Kohlensäure liefern kann. Nun ist aber der Baryt in diesen Manganerzen in veränderlicher und meist sehr geringer Menge enthalten, so dafs man defshalb an keine chemische Verbindung mit dem, in ungleich gröfserer Menge vorhandenen Manganoxyd denken kann. Sollte er vielleicht mit einer entsprechenden Quantität Manganoxyd zu Psilomelan verbunden sein? — In diesem Falle müfste man in allen Baryt-haltigen Manganerzen geringe Beimischungen oder Beimengungen von Psilomelan annehmen. So lange nicht nachgewiesen wird, dafs der Baryt in jenen Erzen an Kohlensäure gebunden ist, dürfte schwerlich eine andere Annahme zulässig sein.

Dafs Kali im Psilomelan den Baryt vertreten könne, haben wir oben gesehen; der erwähnte Versuch von Fuchs

Digitized by Google

zeigt klar, dafs es in chemischer Verbindung mit Manganoxyd ist. In diesen Verbindungen spielt letzteres offenbar die Rolle einer Säure. Die Manganoxydsalze zersetzen sich leicht in Oxydulsalze und in entweichendes Sauerstoffgas, und diese Zersetzung geht namentlich beim Digeriren mit brennbaren Körpern leicht von Statten. Dieſs zeigt, dafs das Manganoxyd in seinen Verbindungen mit Säuren wenig Bestand hat, und daher als eine schwache Basis zu betrachten ist. Es ist daher wohl zu begreifen, wie es in Verbindungen mit so starken Basen, wie Baryt und Kali, die Rolle der Säure spielen könne. Uebrigens ist es bemerkenswerth, dafs Natron nicht den Baryt oder das Kali im Psilomelan vertreten zu können scheint; nur Fuchs fand das Kali natronhaltig. Sofern ein Kali-Psilomelan nur aus Orthoklas abstammt, ist dieſs erklärlich; sollte aber auch Labrador jenes Manganerz liefern: so würde dieſs auf eine besondere Verwandtschaft zwischen Kali und Manganoxyd schliefsen lassen.

Alle diese Verhältnisse verdienten wohl einer näheren Untersuchung im chemischen Laboratorium. Vielleicht würde es gelingen, Verbindungen zwischen Manganoxyd und Baryt oder Kali künstlich darzustellen. Sollte vielleicht der schwarze krystallinische Niederschlag, welcher sich neben einer rothen Auflösung von übermangansaurem Kali bildet, wenn mangansaures Kali mit Wasser übergossen wird, und der aus Mangansuperoxyd und Kali in einem noch nicht bestimmten Verhältnisse besteht, eine dem Kali-Psilomelan ähnliche Verbindung sein? — Im natürlichen Kali-Psilomelan ist freilich das Mangan nicht, wenigstens nicht alles, als Superoxyd vorhanden.

Werfen wir einen Rückblick auf das Vorkommen der im Vorhergehenden angeführten Baryt-haltigen Fossilien: so sehen wir, dafs dieselben vorzugsweise in Gängen und Drusenräumen von Mandelsteinen, von rothem und schwarzem Porphyr, aber auch, obgleich seltener, in Gängen von Granit, Gneifs, Glimmerschiefer und Feldspathporphyr sich finden. Zählen wir dazu die Fundorte des Barytspaths in Drusenräumen, auf Klüften und Gängen in den verschiedensten krystallinischen und sedimentären Gebirgsarten: so ergiebt sich, dafs die Baryterde, wie die Kalk- und Talkerde, zu den sehr verbreiteten, aber freilich nur in geringen Mengen vorkommenden Er-

Digitized by

den gehöre. Hat man sie dennoch bis jetzt nirgends als einen primären Bestandtheil krystallinischer Gebirgsarten gefunden: so rührt dieſs, wie wir schon bemerkt haben, entweder davon her, daſs sie in so geringer Menge in denselben vorkommt, daſs sie leicht der Untersuchung entgeht *), oder daſs man bei Mineral-Analysen ihr wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat.

Mit gröſser Aussicht auf Erfolg ist ihre Gegenwart in denjenigen krystallinischen Gesteinen zu suchen, welche in einem sehr verwitterten Zustande sich befinden und mit Säuren stark brausen. So wie durch diese Zersetzung Kalk, Magnesia und zum Theil auch Eisenoxydul als Carbonate aus der Gesteinsmasse heraustreten: so werden Baryt und Strontian durch die Kohlensäure der Gewässer in derselben Verbindung ausgeschieden. Da es viel weniger schwierig ist, groſse Massen solcher zersetzter Gebirgsarten durch Säuren auszuziehen und die Extracte zu untersuchen, als die meist durch Säuren unzersetzbaren Fossilien der krystallinischen Gebirgsarten mittelst Alkalien aufzuschlieſsen und weiter zu prüfen: so führt jener Weg wenigstens schneller zum Ziele.

Dürfen wir die Massenverhältnisse des, mächtige Gebirge zusammensetzenden und in Gängen und Drusenräumen vielfach vorkommenden, kohlensauren Kalkes und des nur auf Gänge, Drusenräume und locale Lager beschränkten kohlensauren und schwefelsauren Baryts, als durchschnittlichen Maaſsstab für die Verbreitung der Kalk- und der Baryterde in krystallinischen Gesteinen nehmen: so stellt sich letztere als ein so kleiner Bruchtheil von ersterer dar, daſs man hiernach

*) Wenn beim Aufschlieſsen eines Fossils durch kohlensaures Alkali letzteres auch nur eine Spur eines schwefelsauren Alkali enthält: so wird sich, bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure, schwefelsaurer Baryt niederschlagen, sofern diese Erde gegenwärtig ist. Dieser schwefelsaure Baryt kann dann entweder für unzersetztes Fossil oder für Kieselsäure genommen werden. Ist nur eine Spur von Baryt vorhanden, so kann leicht die ganze Menge desselben durch jenes schwefelsaure Alkali verschlungen werden. Auch geringe Mengen schwefelsaurer Salze, welche Gewässer, womit die Fossilien in Berührung gekommen waren, zurückgelassen haben, können solche Täuschungen verursachen. Daher ist jedes Fossil, welches auf Baryt geprüft werden soll, vorher mit Wasser auszulaugen.

Digitized by Google

fast verzweifeln möchte, durch die chemische Analyse Baryt als einen primären Bestandtheil krystallinischer Gesteine darzuthun. Könnte ein solcher Bruchtheil numerisch bestimmt werden, so müfste auch das Vorkommen des Gypses zu den Massenverhältnissen des Kalks gezählt werden, da, wie wir sehen werden, dieses schwefelsaure Salz keine ursprüngliche Bildung sein kann.

Selbst wenn man Bezug nimmt auf die räthselhafte Gebirgsart, welche unter dem Namen Arkos die Granitabhänge des *Morvan* bedeckt, und sich unter der Ablagerung des Lias an seinem Fufse versteckt *), und auf die, durch v. Dechen **) nachgewiesene Bank dichten Barytspaths (Barytstein) bei *Meggen* an der *Lenne*, welche bei einer verhältnifsmäfsig geringen Mächtigkeit in der Streichungslinie über $\frac{1}{2}$ Meile weit aushält: so sind diefs Massen, welche doch nicht sehr viel die in mächtigen Barytspathgängen vorkommenden übertreffen möchten. Jeden Falls verschwinden sie bei Vergleichung mit mächtigen Kalkgebirgen der sedimentären Formationen.

Lithion-Carbonat.

Dieses sehr selten vorkommende Alkali, welches 1817 von Aug. Arfwedson bei der Analyse einiger Mineralien aus der Eisengrube auf *Utö*, des Petalits, Spodumens, edlen Turmalins, entdeckt wurde, fand man nachher auch im Amblygonit, Lepidolith (Lithionglimmer) im Triphylin und Tetraphylin. Häufig finden sich mehrere Lithion-haltige Fossilien zusammen, wie auf der eben genannten Insel *Utö*, und zu *Chursdorf* bei *Penig* in *Sachsen*.

Diese Lithion-haltigen Fossilien finden sich auf Magneteisen-Lagerstätten im Gneifs (Insel *Utö*) im Granit, im Glimmerschiefer, im Quarzporphyr, auf Zinnerzgängen und im körnigen Kalke.

Der Petalit hält nach C. Gmelin und nach Hagen 2,7 Proc. Lithion in Begleitung von Natron, der Spodumen

*) de Bonnard in den Annal. des Mines, Ser. I. T. X. p. 193. Ser. II. T. IV. p. 357.

**) Karsten's und v. Dechen's Archiv. Bd. XIX. S. 748.

Digitized by

(Triphan) nach Hagen 3,8 Proc. in Begleitung mit Natron, der rothe Turmalin (Rubellit) nach Gmelin 2,04 bis 2,52 Proc. in Begleitung von Kali, der seladongrüne, nach diesem Chemiker, 3,59 Proc. Kali-haltiges Lithion, der rothe von *Sarapulsk* bei *Mursinsk*, nach Hermann, 3,02 Proc. und ein farbloser von *Elba* 2,19 Proc. Lithion neben Natron; von Kali war nur eine Spur vorhanden. Der Amblygonit, eines der seltensten Fossilien, dessen Vorkommen sich auf den Granit *Sachsen's* bei *Penig* (*Chursdorf* und *Arnsdorf*) und bei *Zinnwald* beschränkt, hält, nach Rammelsberg *) 6,33 bis 7,03 Proc. Lithion mit Natron und Kali. Dieses Fossil enthält auch Phosphorsäure und Fluor.

Am meisten verbreitet kommt Lithion im Lithionglimmer vor. Wir besitzen nicht weniger als 15 Analysen von diesem Fossil.

Die Menge des Lithions in den analysirten Lithionglimmern fällt zwischen die Grenzen 2 Proc. (brauner Glimmer von *Cornwall*) und 5,67 Proc. (von *Utö*). Nach den früheren Analysen kommt er darin nur in Begleitung mit Kali vor. Rosales **) und Lohmeyer ***) haben aber nachgewiesen, dafs sich auch Natron neben jenen beiden Alkalien findet. Der erstere fand es im Lithionglimmer von *Juschakowa*, der letztere in dem von *Zinnwald*, der schon von Turner †) und C. Gmelin ††) analysirt worden ist, ohne aber dieses Alkali bestimmt zu haben. Da Rosales eine geringere Menge Lithion (2,77 Proc.) fand, als die früheren Chemiker in den meisten Lithionglimmern: so hält er es für höchst wahrscheinlich, dafs in dem von ihnen ausgeschiedenen Lithion die ganze Menge des im Glimmer befindlichen Natrons enthalten war. Vielleicht dafs Lithion und Natron stets mit einander vorkommen. Lohmeyer fand in dem Glimmer von *Zinnwald* gar nur 1,6 Proc., während die früheren Analysen 4,09 bis 4,206 Proc. angeben. Eine Revision der sämmtlichen früher analysirten Lithionglimmer wird demnach nöthig.

*) Poggend. Annal. Bd. LXIV. S. 267.

**) Poggend. Annal. Bd. LVIII. S. 154.

***) Ebend. Bd. LXI. S. 377.

†) Ebend. Bd. VI. S. 481.

††) Ebend. Bd. VI. S. 226.

Digitized by Google

Rosales betrachtet Kali, Natron und Lithion als isomorph und als Metalle mit Fluor im Glimmer verbunden. Nach Lohmeyer stimmt die Menge des Fluors ziemlich nahe mit dem Sättigungsverhältnisse dieser drei Metalle. H. Rose zeigte schon, dafs der Fluorgehalt nicht von beigemengtem Flufsspath u. s. w. herrühren könne, und dafs er mit dem Eisengehalte des Glimmers zu- oder abnimmt.

Das Triphylin, welches bei *Rabenstein* im *baierschen Walde* sehr reichlich vorkommt, hält nach Fuchs *) 3,45 Proc. Lithion, ohne Kali oder Natron. Es ist darin höchst wahrscheinlich als zwei drittel phosphorsaures Lithion enthalten. Der vermeintliche Triplit, welcher sich dort findet, ist nichts anderes, als verwitterter Triphylin. Fuchs sah Stücke, an welchen sich ein deutlicher Uebergang beider in einander zeigte. Der verwitterte Triphylin enthält keine Spur mehr von Lithion, dagegen Wasser und das Eisen ist darin als Oxyd, im Triphylin aber als Oxydul enthalten.

Durch Fuchs's Untersuchung veranlafst, analysirten Berzelius und Nordenskiöld ein neues Mineral von *Keiti*, im Kirchspiele *Tammela* in *Finnland*, Tetraphylin **). Sie fanden 8,2 Proc. Lithion; aber sie verwarfen ihre Analyse, weil ein Ueberschufs von 3,2 auf einen Fehler hinwies. Das Mineral ist ganz dem obigen Tryphylin ähnlich, und scheint dieselben Phosphate, jedoch eine dreimal gröfsere Menge von Mangansalz zu enthalten.

Es folgt eine Zusammenstellung der relativen Verhältnisse der drei Alkalien in allen Fossilien, in welchen bis jetzt Lithion gefunden worden ist. Der Lithiongehalt ist als Einheit gesetzt.

	Lithion	Natron	Kali
Petalit	1	0,854	
Spodumen	1	0,699	
Rubellit von *Rozena*	1		1,177
„ von *Perm* in *Sibirien* .	1		0,511
„ von *Sarapulsk* . . .	1	2,609	
Farbloser Turmalin von *Elba* .	1	1,425	
Amblygonit	1	0,468	0,061

*) Journ. für pract. Chemie Bd. III. S. 102. und Bd. V. S. 319.
**) Jahresbericht. XV. S. 211.

Digitized by Google

	Lithion	Natron	Kali
Lithionglimmer von *Altenberg* .	1		2,448 *)
„ von *Zinnwald* u.			
„ von *Rozena* . .	1		1,165 *)
„ von *Juschakowa*	1	0,805	3,957
„ von *Zinnwald* .	1	0,881	6,262
Triphylin	1		

Ob sich das Vorkommen des Lithion blofs auf die oben angeführten krystallinischen Gebirgsgesteine beschränkt, oder ob es auch in Labrador-, Augit- und Hornblende-Gesteinen sich findet, ist noch ungewifs. Im Basalte von *Liebenstein* bei *Eger* und von *Padhora* bei *Marienbad* erkannte Struve **) die Gegenwart von Lithion; da aber die in Untersuchung genommene Menge des Gesteins zur Gewichtsbestimmung zu gering war: so ist eine Wiederholung zu wünschen. Die Aufmerksamkeit der Chemiker war bis jetzt besonders auf die Glimmerarten aus dem Granit gerichtet. Von ganz besonderem Interesse würde es sein, die in jüngeren krystallinischen Gesteinen, in Auswürflingen der Vulkane und in neptunischen Formationen, wie in der Grauwacke, im bunten Sandsteine u. s. w. vorkommenden Glimmerarten auf Lithion zu prüfen.

Sollte Lithion nur eine Eigenthümlichkeit älterer krystallinischer Gesteine, namentlich des Granits sein: so könnte man nur in solchen Mineralwassern, welche aus granitischen Gesteinen oder aus sedimentären Formationen, denen diese Gesteine das Material geliefert haben, dieses Alkali finden.

In *böhmischen* Mineralwassern fand Berzelius ***) zuerst Lithion. Steinmann †) fand es auch in den Mineralquellen zu *Bilin*. Stellen wir die relativen Verhältnisse der drei Alkalien in den *böhmischen* Mineralwassern zusammen, worin Lithion gefunden wurde.

---

*) Diese beiden Verhältnisse drücken das Maximum und Minimum des Kali der älteren Analysen aus. Nach den beiden neueren Analysen von Rosales und Lohmeyer können sie keinen Anspruch auf Genauigkeit machen.

**) A. a. O. S. 19.

***) Poggend. Annal. Bd. IV. S. 245 ff.

†) Die Mineralquellen zu *Bilin* 1827. S. 57.

Digitized by Google

	Lithion	Natron	Kali
Kreuzbrunnen in *Marienbad* . .	1	62	
Ferdinandsquelle „ „ . .	1	91	
Waldquelle „ „ *) . .	1	82	
Franzensbrunnen bei *Eger* . . .	1	138	
Salzquelle bei *Eger*	1	194	
Josephsquelle zu *Bilin*	1	272	21
Karolinenquelle „ „	1	222	20

Auch im *Carlsbader* Wasser fand Berzelius Lithion. Sein Versuch beweist nichts über die Menge dieses Alkali; jeden Falls ist sie sehr gering. Wahrscheinlich übersteigt darin der Gehalt nicht 3 Milligramm auf 1000 Gran Wasser, welches $\frac{1}{421}$ des Natrons wäre **).

*) Nach Steinmann. Hille's Heilquellen Deutschlands 1837. S. 52.

**) Seitdem Lithion in Quellen entdeckt worden, wird es nicht selten in Analysen von Mineralwassern als Bestandtheil aufgeführt. Da die obige Zusammenstellung zeigt, dafs es nur wenige Fossilien giebt, welche Lithion enthalten: so erscheint ein häufiges Vorkommen dieses Alkali zweifelhaft. Dafs mitunter das Streben, die analysirte Quelle oder sich selbst wichtig zu machen, die Anwesenheit des Lithions in Mineralwassern hervorgerufen haben mag, ist wohl nicht zu bezweifeln. So will z. B. v. Holger (Osann physik. medicinische Darstellung der Heilquellen u. s. w. Bd. II. S. 145.) in 1000 Th. der Salzquelle oder des Kropfwassers zu *Hall* im Lande ob der *Enns* 0,069 schwefelsaures Lithion und 0,894 Chlorlithium (?) gefunden haben. In der Mineralquelle zu *Klausen* würde nach ihm (ebendas. 177) das kohlensaure Lithion $\frac{1}{8}$ der fixen Bestandtheile betragen. Den Quellen, welche im sedimentären Gebirge entspringen, und sogar den Salzsoolen, scheint Lithion nicht ganz fremd zu sein. Nach einer von Fr. Fickenscher, unter der Leitung von Fuchs gemachten Analyse der Mutterlauge der Saline bei *Kissingen*, enthält dieselbe 0,453 Proc. Chlorlithium (Journ. für pract. Chemie Bd. V. S. 322). Es ist Schade, dafs diese ungewöhnliche Menge eines Lithionsalzes nicht auf die Soole selbst reducirt worden ist. Auf der andern Seite fand Heine (Chemische Untersuchung der Soolen, Salze u. s. w. von sämmtlichen Salinen der Preufs. Provinz Sachsen in Karsten's und v. Dechen's Archiv u. s. w. Bd. XIX. 3 ff.), dem wir sehr genaue Analysen der Soolen von *Halle*, *Schönebeck*, *Stafsfurth*, *Artern*, *Kösen*, *Dürrenberg*, *Kötzschau* und *Teuditz* verdanken, in keiner derselben Lithion.

Digitized by Google

Wir finden hier Lithion gegen Natron und Kali stets in einem bei weitem geringeren Verhältnisse, als in einem der obigen Fossilien.

Das kohlensaure Lithion, in welcher Verbindung dieses Alkali in genannten Mineralwassern vorkommt, ist im Wasser sehr schwerlöslich, während die Carbonate von Natron und Kali sehr leichtlöslich sind. Ich fand, dafs 1 Th. kohlensaures Lithion sich in 149 Th. kalten Wassers auflöst *). Da nun 1 Th. kohlensaures Natron in 2 Th. kalten Wassers auflöslich ist, so wird in einer gemeinschaftlichen gesättigten Auflösung das kohlensaure Natron zum kohlensauren Lithion sich verhalten, wie 1 : 74,5, sofern nicht in der gemeinschaftlichen Lösung die Gegenwart des einen dieser Carbonate die Löslichkeit des anderen ändert.

In den *Marienbader* Mineralquellen kommen wir ziemlich nahe diesem Verhältnisse. Dürfen wir annehmen, dafs eine ursprünglich gesättigte Lösung von Lithion- und Natron-Carbonat mit sehr vielem Wasser verdünnt worden sei: so findet sich natürlich in der verdünnten Auflösung dasselbe Verhältnifs beider Carbonate, wie in der gesättigten. Unter dieser Voraussetzung müfste aber bei der Verdünnung der Mineralquellen von *Eger* und *Bilin* nicht reines, sondern Natroncarbonat-haltiges Wasser zugetreten sein: ein Fall, der sehr wohl gedacht werden kann.

Um zu prüfen, in welchem Verhältnisse zwei Salze aufgelöst werden, deren Löslichkeit sehr ungleich ist, wenn das

---

*) Zu diesem Versuche hatte ich kohlensaures Lithion verwendet, welches schon vor vielen Jahren aus Lithionglimmer ausgeschieden worden war. Da, nach den Untersuchungen von Rosales und Lohmeyer, das aus diesem Fossile fürher dargestellte kohlensaure Lithion wahrscheinlich meist kohlensaures Natron enthalten dürfte: so behandelte ich jenes Salz mit heifsem Wasser, wog nach der Erkaltung die Auflösung und dampfte sie zur Trockne ab. Ich fand in derselben $\frac{1}{11}$ kohlensaures Lithion. Den Rest des ausgelaugten kohlensauren Lithions behandelte ich abermals mit Wasser, und fand in der Auflösung $\frac{1}{155}$ kohlensaures Lithion. Höchst wahrscheinlich rührte diese Differenz von beigemengtem kohlensauren Natron her. Jeden Falls ist das zweite Resultat genauer, als das erste.

Digitized by Google

Wasser nicht so lange mit den Salzen in Berührung bleibt, dafs eine gesättigte Auflösung beider Salze entstehen kann, mengte ich gleiche Quantitäten Gyps und Bittersalz innig mit einander, brachte das Gemeng auf ein Filtrum und liefs Wasser langsam, in der Minute 24 bis 25 Tropfen, hindurchlaufen. Nachdem eine zur Analyse hinreichende Menge Wassers durchfiltrirt war, zerlegte ich die Auflösung, und fand darin:

Gyps . . .	1,518	Gran
Bittersalz . .	79,547	„

Das Gewicht der Auflösung war 3995 Gran; es waren daher 2,03 Proc. Bittersalz und 0,039 Proc. Gyps aufgelöst worden. Vergleicht man diese beiden Quantitäten mit denjenigen, welche das Wasser von diesen beiden Salzen, wenn es damit gesättigt ist, aufzulösen vermag: so findet sich, dafs vom Bittersalz $\frac{1}{75}$, vom Gyps noch nicht $\frac{1}{5}$ ($\frac{10}{50}$) aufgelöst worden waren. Vom schwerlöslicheren Salze hatte sich demnach verhältnifsmäfsig mehr, als vom leichtlöslicheren aufgelöst.

Die relativen Verhältnisse, in welchen je zwei oder mehrere Salze von sehr ungleicher Löslichkeit vom Wasser aufgelöst werden, wenn entweder jene nicht in der zur Sättigung erforderlichen Menge vorhanden sind, oder dieses nicht so lange mit den Salzen in Berührung bleibt, dafs Sättigung eintreten kann, mögen sich, je nach verschiedenen Umständen, gewifs sehr modificiren. Einfluſs werden darauf haben: die relativen Verhältnisse der Salze, welche mit dem Wasser in Berührung kommen; die längere oder kürzere Dauer der Berührung; die gröfsere oder geringere Menge des Wassers; die Temperatur desselben, da bei einem Salze die Löslichkeit mit der Temperatur in einem gröfseren Verhältnisse, als bei einem anderen zunimmt; und endlich der Umstand, dafs die Gegenwart eines Salzes die Auflöslichkeit eines anderen vermehren oder vermindern kann.

Etwas Allgemeines läfst sich hierüber nicht aufstellen. So viel ist aber gewifs, dafs die relativen Quantitäten verschiedener Stoffe in einem Fossile nicht dafs Maafs für die Verhältnisse geben, in denen sie vom Wasser aufgelöst werden; sondern dafs es der Grad der Löslichkeit der Verbin-

Digitized by

dungen ist, welche sich bei der Zersetzung des Fossils bilden, wonach sich die Menge der aufzulösenden Stoffe richtet. Es ist also nicht das relative Verhältnifs der zwei oder drei Alkalien in einem Fossile, welches dem Mineralwasser diese Bestandtheile geliefert hat, sondern es ist der verschiedene Grad der Auflöslichkeit der durch Zersetzung des Fossils entstandenen Carbonate, wonach sich die relativen Quantitäten der vom Wasser aufgenommenen kohlensauren Alkalien richten.

Aber auch damit ist die Sache noch nicht erschöpft. Die Vermuthung liegt sehr nahe, dafs es Lithionglimmer sei, welcher den angeführten Mineralwassern Lithion liefert, da dieses Fossil unter den Lithion-haltigen wohl am häufigsten vorkommt. In diesem Falle ist die Abwesenheit des Kali in den Mineralquellen von *Marienbad* und *Franzensbad* auffallend, da die früheren Analysen Kali im Lithionglimmer nachgewiesen haben, und, nach den neueren von Rosales und Lohmeyer, wahrscheinlich stets alle drei Alkalien in ihm vorkommen.

Geht man davon aus, dafs in dem Lithionglimmer eben so viele Silicate als Alkalien vorhanden sind, und dafs diese Silicate einen verschiedenen Grad der Zersetzbarkeit durch Kohlensäure besitzen: so wird die Erklärung etwas leichter. Dafs die Natronsilicate leichter als die Kalisilicate zersetzt werden, ergiebt sich aus den oben angeführten Versuchen von Struve. Fällt der Grad der Zersetzbarkeit der Lithionsilicate zwischen den jener beiden Silicate, so dafs die Lithionsilicate schwieriger als die Natronsilicate, aber leichter als die Kalisilicate zersetzt werden: so liefs sich begreifen, wie kohlensaures Natron stets der vorwaltende Bestandtheil wäre, darauf kohlensaures Lithion folgte, und kohlensaures Kali in geringster Menge vorkäme. Man könnte dann vermuthen, dafs in den Mineralquellen von *Marienbad* und *Eger* Kali in so geringer Menge gegen Lithion vorhanden wäre, dafs es nicht nachzuweisen wäre. Dieser Vermuthung steht aber entgegen, dafs umgekehrt in den *Biliner* Mineralquellen Kali 20 bis 21 Mal so viel, als Lithion beträgt.

Aus diesen Bemerkungen ersieht man, dafs in dem Processe der Mineralwasser-Bildung noch viel Dunkeles herrscht,

Digitized by Google

und dafs wir noch lange nicht dahin gelangt sind, aus den relativen Quantitäten der Bestandtheile eines Mineralwassers auf die Fossilien und auf die Umstände zu schliefsen, welche bei der Zersetzung derselben statt gefunden haben. Erst dann, wenn man die Versuche Struve's verfolgt, Mineralwasser aus Gesteinen, in denen sie Ursprung zu nehmen scheinen, auf künstlichem Wege darzustellen versucht, wird es gelingen, diesen Processen auf die Spur zu kommen. Dafs solche Untersuchungen nicht blofs den Mineralwasser-Bildungsprocefs aufklären, sondern zur genauen Einsicht in die, in krystallinischen Gesteinen vor sich gehenden Zersetzungprocesse führen werden, ist von selbst klar.

Sind die Metalle der drei Alkalien im Lithionglimmer als Florüre enthalten, und gehen sie als solche in die Auflösung ein: so stofsen wir auf einen ähnlichen Unterschied in der Auflöslichkeit. Das Fluorlithium ist im Wasser fast eben so schwerlöslich, wie das kohlensaure Lithion, während Fluorkalium und Fluornatrium bei weitem löslicher sind: jenes zerfliefst an der Luft, dieses löset sich in der 25fachen Menge Wassers auf. Verhält sich der Grad der Auflöslichkeit des Fluornatriums zu der des Fluorlithiums, wie die relative Quantität des Natrons zu der des Lithions in einem Mineralwasser: so wäre zu begreifen, woher die verhältnifsmäfsig so geringe Quantität des letzteren rührt. Es würde ein Lithion-haltiges Fossil bei seiner Zersetzung durch kohlensaure Gewässer nach und nach alles Fluornatrium verlieren, während das Fluorlithium gröfstentheils zurückbliebe. Es könnte also ein solches Fossil das Wasser viel länger mit Lithion versorgen, als mit Natron, was aber um so weniger auffallen könnte, als ohne Zweifel bei weitem die gröfsten Mengen des letzteren von anderen Fossilien (Natronfeldspathen) herrühren.

In dem Falle, dafs Lithion als Fluorlithium von Gewässern aufgenommen werde, mufs man fragen, wie hat es sich in kohlensaures Lithion umgewandelt? Diese Frage kann nicht genügend beantwortet werden.

Die auflöslichen Fluorüre zersetzen die neutralen Kalksalze, indem sich Fluorcalcium niederschlägt. In Gewässern, welche kohlensaure Alkalien enthalten, kann aber kein anderes Kalksalz, als Bicarbonat vorhanden sein.

Digitized by

Es war nicht zu erwarten, dafs ein alkalisches Fluorür Kalkbicarbonat zersetzen würde; es war aber doch eines Versuches werth. Zu einer künstlich dargestellten Auflösung von Kalkbicarbonat wurde eine Auflösung von Fluornatrium gesetzt. Es entstand nicht die mindeste Trübung. In einem Mineralwasser können daher alkalische Fluorüre neben Kalkbicarbonat bestehen, ohne dafs sich Fluorcalcium bildet.

Im *Carlsbader* Wasser fand Berzelius Fluorcalcium; im *Franzensbrunnen* und in der *Salzquelle* aber nicht. Ebenso wenig fand Steinmann in den beiden *Biliner* Mineralwassern Fluorcalcium. Dagegen wies Berzelius mit Bestimmtheit die Gegenwart eines Fluorürs in der *Ferdinandsquelle* nach. Im *Kreuzbrunnen* zeigte sich eine so äufserst unsichere Reaction auf Flufssäure, dafs er weder ihre Gegenwart verbürgen noch widerstreiten konnte.

Der *Kreuzbrunnen* quillt *) aus einem halb zersetzten porphyrartigen Granit, der entblöst im Bassin des Brunnens nur einige Fufs tief unter dem Wasserspiegel liegen, und bei der Reinigung des Brunnens leicht zugänglich sein soll. Der *Ferdinandsbrunnen* entspringt aus einer zwischen Gneifs und Glimmerschiefer schwankenden Gebirgsart; die *Waldquelle* aus Granit.

Da die Temperatur der *Marienbader* Quellen zwischen 8—9° ist, so kann ihre Werkstätte nicht tiefer als zwischen 115 und 230 Fufs liegen. Es ist daher nicht zu vermuthen, dafs bis zu dieser geringen Tiefe die Natur des Gesteins sich bedeutend verändern wird. Das Lithion-haltige Fossil, welches in dieser Tiefe sich befindet, sollte daher, möchte man vermuthen, auch über Tage zu finden sein. Es würde mithin ein besonderes Interesse darbieten, es in dem dortigen Granit oder Gneifs aufzusuchen. Mit viel gröfserer Wahrscheinlichkeit kann man bei kalten Quellen auf das Fossil schliefsen, welches ihnen Lithion liefert, als bei warmen, wie *Carlsbad*, welche aus einer Tiefe kommen, in der die Gesteine sehr verschieden von denen auf der Oberfläche sein können.

*) Heidler Pflanzen- u. Gebirgsarten von *Marienbad* u. s. w. S. 94.

Digitized by Google

Die vorstehenden Betrachtungen haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs die Carbonate von Natron, Kali, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk, Magnesia u. s. w. in Quellen hauptsächlich von zersetzten Feldspathen herrühren. Das Lithioncarbonat in denselben verdankt wahrscheinlich verschiedenen Lithion-haltigen Fossilien seinen Ursprung. Wir haben noch zu untersuchen, welche Bestandtheile den Quellen durch die übrigen Gemengtheile krystallinischer Gesteine geliefert werden.

Betrachtet man sehr verwitterte Granite, in denen der Feldspath schon kaolinartig geworden ist: so erscheint der Glimmer immer noch unverändert. Umwandlungen von Glimmer in einer Granitstufe, wie sie Blum *) beschreibt, worin die tombakbraune Varietät dieses Fossils zu gelblichgrünem Speckstein geworden ist, gehören zu den seltenern Fällen.

Wird der Glimmer in Speckstein umgewandelt, so gehen alle Alkalien verloren. Aufser dem von Meitzendorf **) untersuchten zweiaxigen Glimmer aus *Jefferson County* in *New-York*, und dem von Varrentrapp analysirten aus dem *Zillerthal* ***), enthält der Kali- und Magnesiaglimmer nur Kali. Da nun das Kali ein so seltener Bestandtheil in den Mineralwassern ist, und blofs in sehr geringer Menge vorkommt: so ersieht man, dafs der Glimmer überhaupt äufserst langsam zersetzt wird, und mithin nur sehr geringe Quantitäten seiner Bestandtheile den Mineralwassern liefern könne.

Aus vorstehenden Betrachtungen ergiebt sich, dafs im Granit vorzugsweise der Feldspath oder die verschiedenen Feldspatharten es sind, welche den aus diesem Gebirgsgesteine kommenden Gewässern ihre kohlensauren Salze, Natron-, Kali-, Eisenoxydul-, Kalk- und Magnesia-Carbonat, liefern. Hierbei bleibt es aber immer merkwürdig, dafs das kohlensaure Kali häufig ganz fehlt, oder wenigstens gegen die übrigen Carbonate sehr zurückgedrängt ist.

Wenn auch Natronsilicate leichter, als Kalisilicate zerlegt werden: so ist doch zu erwarten, dafs mit der Extraction

---

*) Die Pseudomorphosen des Mineralreichs. S. 133.

**) Poggend. Annal. Bd. LVIII. S. 157.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI. S. 325.

Digitized by

des Natrons, des Kalks u. s. w., aus einem Feldspathe, der vorzugsweise Kali enthält, diese Basis so bloſs gelegt werde, daſs sie von den Gewässern fortgeführt werden könne.

Man möchte vermuthen, daſs das kohlensaure Kali, welches die Gewässer beim Eintritte in Gesteine, welche Kalifeldspathe vorzugsweise enthalten, aufnehmen, später wieder zu anderweitigen Zersetzungen von Gesteinen, denen sie begegnen, verwendet werde. Der Umstand, daſs das Kali die stärkste Basis ist, verleiht dieser Vermuthung einiges Gewicht. Es ist denkbar, daſs die Gewässer das zuerst aufgenommene kohlensaure Kali, wenn sie auf ihrem weiteren Laufe mit neuem Feldspathe in Berührung kommen, zur Ausscheidung des schwächeren Natrons verwenden, so daſs Kalisilicat und Natroncarbonat entsteht, wovon jenes zurückbleibt, dieses aber fortgeführt wird, und sich immer mehr anhäuft.

Auf der andern Seite zeigt Kaolin, in welchem gar kein oder nur sehr wenig Kali sich findet, daſs eine gänzliche Zersetzung des Kalifeldspaths in der Natur von statten gegangen ist, und ohne Zweifel noch fortwährend von statten geht. Wohin sind, müssen wir fragen, die enormen Quantitäten Kali gekommen, welche durch die Umwandlung der Feldspathe mächtiger Granitgebirge in Kaolin ausgeschieden worden sind? — Man sieht, dieser Gegenstand schwebt noch sehr im Dunkeln. Später werden wir auf ihn wieder zurückkommen.

Was die Gebirgsarten betrifft, welche Hornblende oder Augit enthalten, in denen aber zugleich, wie im Syenit und im Basalt irgend eine Feldspathart als Grundmasse vorhanden ist: so ist zu erwarten, daſs kohlensaure Gewässer die Feldspathe viel früher angreifen werden, als Hornblende oder Augit. Das kohlensaure Natron in den, beispielsweise aus Basalt kommenden Mineralwassern kann wenigstens nur von zersetzten Feldspatharten herrühren, da Augit keine Alkalien enthält.

Die eisenreichen Hornblenden werden von Säuren theilweise zersetzt, die übrigen jedoch nicht sonderlich angegriffen; die sämmtlichen Augit-Varietäten werden von ihnen nur sehr unvollkommen zerlegt. Hieraus ist auf die schwache Wirkungsart der kohlensauren Gewässer zu schlieſsen. Wir sehen deutlich, daſs da, wo Hornblende und Augit an der Luft

Digitized by Google

verwittern, diese Zersetzung mit einer höheren Oxydation des Eisens beginnt. In den Tiefen, in welchen die kohlensauren Gewässer die Gesteine zersetzen, fehlt es an Sauerstoff, um eine solche Zersetzung zu bewirken; daher kann sie nicht auf die Weise von statten gehen, welche der Natur dieser Fossilien entspricht. Werden sie durch kohlensaure Gewässer zersetzt: so können sie ihnen blofs die Carbonate von Kalk, Magnesia, Eisen- und Manganoxydul liefern. Da sich diese Basen auch in den Feldspatharten und in besonders reichlicher Menge im Labrador finden: so läfst sich nicht entscheiden, ob diejenigen unter ihnen, welche in den, aus solchen Gesteinen kommenden, Mineralquellen vorkommen, blofs von Feldspathen, oder auch von Hornblenden oder Augiten herrühren. Basalte, in denen auch die Augite zersetzt sind, brausen nicht mehr mit Säuren. Die völlige Zersetung des Gesteins endigt daher mit dem gänzlichen Verluste der Alkalien und alkalischen Erden.

Dafs übrigens bei gänzlicher Zersetzung der Hornblende und des Augits, Kalk und Magnesia extrahirt werde, zeigen die Untersuchungen zersetzter Hornblende- und Augitkrystalle von Madrell *) und Rammelsberg **). Wasser fand sich in beiden Zersetzungsproducten, und in den zersetzten Hornblendekrystallen war das Eisen als Oxyd vorhanden, weil die Zersetzung ohne Zweifel in Berührung mit der Luft von statten gegangen war.

Die Turmaline gehören zwar zu den schwierig zersetzbaren Fossilien, indem sie als Pulver nicht von Salzsäure angegriffen, von Schwefelsäure nur unvollkommen zersetzt werden; dafs sie aber doch einer Zersetzung unterworfen sind, zeigt die Gegenwart von Kohlensäure (1,6 bis 2,5 Proc.) in fast allen von Hermann analysirten *russischen* Turmalinen. Diese Kohlensäure ist gewifs kein wesentlicher Bestandtheil, wie Hermann meint; sondern von aufsen hinzu gekommen. Da fast alle Analysen der Turmaline flüchtige Theile oder einen Glühverlust angeben, der im blauen Turmalin von *Utön*, nach Arfwedson, bis auf 3,6 Proc. steigt: so ist zu vermuthen,

*) Poggend. Annal. Bd. LXII. S. 142.

**) Ebendas. Bd. XLIX. S. 387.

Digitized by Google

dafs diese Fossilien oft Kohlensäure enthalten und daher im Zustande einer schon begonnenen Zersetzung sein möchten. Die Umwandlung des Turmalins in Speckstein ist eine der am weitesten fortgeschrittenen Zersetzungen, wobei alle Basen verschwinden und durch Magnesia ersetzt werden. Quellen, welche aus Turmalin-haltigem Granit kommen (denn diese Gebirgsart ist der vorzügliche Fundort der Turmaline) können daher einen Theil ihrer Bestandtheile diesem Fossile verdanken. Fänden sich in solchen Quellen Borsäure oder borsaure Salze, so würde man mit Sicherheit auf eine Zersetzung von Turmalinen schliefsen können.

Wenn Granaten, welche in krystallinischen Gesteinen häufig als frequente Gemengtheile vorkommen, kohlensauren Gewässern ausgesetzt sind: so werden sie gewifs zersetzt. Salzsäure zersetzt sie zwar nur unvollständig; einige Arten erleiden indefs durch Kochen mit Säure eine vollkommene Zerlegung. Die Umwandlung des Granats in Chlorit und Speckstein ist eine der am weitesten fortgeschrittenen Zersetzungen, wobei alle Basen verschwinden und durch Magnesia ersetzt werden. Durch Zersetzung mittelst Kohlensäure liefern die Kalkgranaten bedeutende, bis zu 62 Proc. steigende, Quantitäten kohlensauren Kalks, die Talkgranaten bis 28 Proc. kohlensaure Magnesia. In den Eisengranaten steigt die Menge des Eisenoxyduls bis auf 40, und die des Manganoxyduls bis auf 7 Proc.

In Beziehung auf das, was die sedimentären Formationen den Quellen bieten, ist folgendes zu bemerken.

Die älteste unter ihnen, der Thonschiefer, enthält theils nur Kali und gar kein Natron, theils nur Spuren von diesem neben jenem (S. 367). Kersten *) fand in schwärzlichbraunen Concretionen im sogenannten Fruchtschiefer nur eine Spur von Kali. v. Bibra **) fand im oberen Keupersandsteine von *Bamberg* eine Spur von Kali, in einer anderen Varietät eine Spur von Natron, im Gypse der bunten Keupermergel eine Spur von Natron, und im Muschelkalke von *Schweinfurt* eine schwache Spur von Alkali. Da diese Gesteine auch Spuren von Salzsäure und Schwefelsäure zeigten, so waren

*) Journ. für pract. Chem. Bd. XXXI. S. 108.

**) Ebend. Bd. XIX. S. 21 ff. u. S. 80 ff.

Digitized by Google

diese Alkalien theils als Chlorüre, theils als schwefelsaure Salze vorhanden. Im Muschelkalke von *Göttingen*, von *Hameln* und von *Cassel* finden sich leicht nachweisbare Quantitäten von Kali, und ebenso in der Kreide (S. 347). Die grünen Körner aus der Grünsandformation enthalten, nach Dana und Rodgers *), Kali. Ueberhaupt tritt dieses Alkali in den mit dem Namen Grünerde bezeichneten und in verschiedenen neptunischen Formationen vorkommenden, zusammengesetzten Silicaten in beträchtlicher Menge hervor. In denselben steigt es bis zu 18 Proc. (Grünerde aus *Cypern*) und nur in einer Varietät (aus *Ostpreufsen*) findet sich Natron nebst einer Spur von Kali.

Brocken und Körner von Feldspath (wahrscheinlich Orthoklas), ohne Zweifel Ueberreste zerstörter krystallinischer Gebirgsarten, kann man bis in den Keupermergel verfolgen **). Glimmerblättchen und, wie es scheint, stets von weifsem Glimmer, zeigen sich in allen sedimentären Formationen von der Grauwacke bis zu den tertiären Bildungen. Ob dieselben gleichfalls Ueberbleibsel zerstörter krystallinischer Gebirgsarten, oder ob sie neuere Bildungen sind, ist für den in Rede stehenden Gegenstand einerlei. Sie, wie jene Feldspathkörner, zeigen die vorherrschende Gegenwart der Kali- und das Zurücktreten der Natronsilicate, bis zum Verschwinden, wie es auch die vorhin angeführten Analysen sedimentärer Gesteine nachgewiesen haben.

Nicht leicht kann sich zwichen Chemie und Geognosie eine genauere Uebereinstimmung zeigen. Natronsilicate werden leichter, als Kalisilicate zersetzt; in den Ueberresten zerstörter krystallinischer Gesteine werden daher diese vorzugsweise, jene nur als Seltenheiten gefunden. Kommen die Kalisilicate mit Kohlensäure-Exhalationen in Berührung, so werden sie nur äufserst langsam zersetzt, und es kann sich kohlensaures Kali nur in äufserst geringen Quantitäten den

*) Syst. of Min. p. 525.

**) De la Beche Geognosie von v. Dechen S. 432., v. Bibra a. a. O. S. 29. Vielleicht sind die Feldspaththeile in einem Sandsteine zwischen granitischen Gesteinen und den Oolithen (v. Dechen ebendas. S. 360) ebenfalls als solche Ueberbleibsel in einer noch jüngeren sedimentären Bildung zu betrachten.

Digitized by Google

Gewässern beimischen. Dafür spricht, dafs selbst diejenigen Mineralwasser, welche in, an Glimmer und Orthoklas reichen, krystallinischen Gebirgsarten entspringen, nur sehr geringe Quantitäten von Kalisalzen enthalten. Daher gehört es zu den Seltenheiten, dafs selbst an Kohlensäure reiche Mineralwasser, welche aus sedimentären Formationen kommen, kohlensaure Alkalien enthalten.

Die an Kohlensäure reichen Säuerlinge zu *Pyrmont*, *Driburg* und *Meinberg*, wovon die beiden ersten aus dem bunten Sandsteine, die letzte aus dem Keuper entspringen, bieten hierher gehörige Beispiele dar.

Brandes und Krüger *) führen zwar in ihrer Analyse der *Pyrmonter* Mineralquellen kohlensaures Natron unter den Bestandtheilen an. Da aber gleichfalls schwefelsaure Magnesia, schwefelsaurer Kalk, Chlormagnesium als Bestandtheile angegeben werden: so kann kohlensaures Natron neben diesen Salzen nicht bestehen. Die Existenz dieses Carbonats beruht mithin auf einer willkührlichen Annahme **).

Von dieser Annahme scheint auch Brandes später zurückgekommen zu sein; denn in seiner Analyse der *Meinberger* Mineralquellen, 1832, führte er kohlensaures Natron nicht unter den Bestandtheilen an, sondern theilte die Kohlensäure den alkalischen Erden zu. Ebenso geben Westrumb und Du Menil unter den Bestandtheilen der *Driburger* Mineralquellen kein kohlensaures Natron an.

Die Möglichkeit kann man übrigens nicht in Abrede

---

*) Neue physikalisch-chemische Beschreibung der Mineralquellen zu *Pyrmont* u. s. w. 1826.

**) In einer höchst verdünnten Auflösung können wir uns zwar, z. B. neben schwefelsaurer Magnesia, kohlensaures Natron denken. Wird aber eine solche Auflösung zur Trockne abgeraucht, so erhält man im Rückstande nicht diese Salze, sondern schwefelsaures Natron und kohlensauren Kalk. Die Salze, welche nach Verdunstung des Wassers übrig bleiben, können nur allein diejenigen repräsentiren, welche vom Wasser aufgenommen werden. Mit demselben Rechte könnte man die Gegenwart des kohlensauren Natrons im Meerwasser annehmen, wenn man die Kohlensäure des kohlensauren Kalks dem Natron des Kochsalzes zutheilen wollte. Vergl. meine vulkanischen Mineral-Quellen. S. 341 ff.

Digitized by Google

stellen, dafs diese aus sedimentären Formationen entspringenden Mineralquellen einen Theil ihres Natrons Natronsilicaten verdanken, welche in diesen Gesteinen als Ueberreste vorhanden sind, da es an bedeutenden Kohlensäure-Exhalationen an diesen Orten nicht fehlt. Allein die Gegenwart der schwefelsauren Erdsalze und des Chlormagnesiums in diesen Gewässern, sei es, dafs sie vor oder nach der Aufnahme des kohlensauren Natrons vom Wasser aufgelöst werden, wird stets eine Zersetzung in Kalk- und Magnesia-Carbonate und in schwefelsaures Natron und Chlornatrium bewirken. Die Analyse kann mithin in allen Fällen, wo schwefelsaure Erdsalze und Chlormagnesium in einem Mineralwasser vorkommen, nicht entscheiden, ob dasselbe theilweise durch Zersetzung von alkalischen Silicaten entstanden ist. Nur bei denjenigen Mineralwassern, welche solche Erdsalze nicht, aber kohlensaure Alkalien enthalten, ist sie eine sichere Führerin, auf Zersetzung alkalischer Silicate zu schliefsen.

Man könnte fragen, ob die Gegenwart der kohlensauren Alkalien in Mineralwassern stets solche Zersetzungsprocesse voraussetzt, oder ob nicht diese Salze auch schon in den Gesteinen präexistiren. Wäre das letztere der Fall, so müfste es kohlensaure Alkalien-haltige Mineralquellen geben, ohne dafs dieselben freie Kohlensäure enthielten; denn um vorhandene Carbonate der Alkalien auszulaugen, ist keine Kohlensäure erforderlich. Solche Mineralwasser müfsten sogar sehr reich an kohlensauren Alkalien sein, da diese Salze, mit Ausnahme des kohlensauren Lithions, leichtlöslich im Wasser sind. Kurz es müfste an Kohlensäure arme Quellen geben, welche ebenso reich an kohlensauren Alkalien wären, als die Salzsoolen es an Kochsalz sind. Niemals hat man aber solche Quellen gefunden. Finden sich kohlensaure Alkalien in Quellen ohne freie Kohlensäure: so sind es immer nur äufserst geringe Quantitäten, welche wahrscheinlich von verfaulten Pflanzenüberresten in der Dammerde herrühren. Einen solchen Ursprung hat, wie wir oben (S. 402) bemerkt haben, das kohlensaure Kali in dem *Adolfsberger* Mineralwasser und in dem Quellwasser zu *Porla*.

Was die oben genannten *westphälischen* Säuerlinge an fixen Bestandtheilen enthalten, rührt gewifs vom bunten Sand-

Digitized by Google

steine, Muschelkalke oder Keuper her; denn da sich ihre Temperatur wenig über die mittlere des Orts erhebt: so können sie aus keiner grofsen Tiefe kommen. Ihre Werkstätte befindet sich daher höchst wahrscheinlich in diesen sedimentären Formationen. Sollten plutonische Massen die Aufrichtung der Schichten und die dortigen Erhebungsthäler gebildet haben: so sind diese Massen gewifs in einer viel gröfseren Tiefe zu suchen, als die circulirenden Gewässer der dortigen Mineralquellen erreichen. Namentlich ist diefs bei den *Meinberger* Mineralquellen der Fall, deren niedrige Temperatur eine der Oberfläche sehr nahe Werkstätte voraussetzt.

Die Carbonate des Kalks und der Magnesia sind bekanntlich in den sedimentären Bildungen sehr allgemein verbreitet. Daher finden wir sie auch in den, im neptunischen Gebiete entspringenden, Mineralquellen eben so häufig, wie in denen, welche ihren Ursprung in krystallinischen Gesteinen nehmen. Ja wir finden sie in süfsen Quellen und in Brunnenwassern nicht selten in eben so grofser Menge, als in Mineralquellen (S. 377). Eine geringe Menge freier Kohlensäure ist schon hinreichend, das Maximum von Kalk- und Magnesia-Carbonat zur Auflösung zu bringen; denn die Bicarbonate dieser Erden gehören zu den schwerlöslichen Bestandtheilen der Mineralquellen (S. 338 ff.).

Was die Carbonate des Eisen- und Manganoxyduls betrifft, so möchte es auf den ersten Blick etwas schwierig erscheinen, woher die in sedimentären Formationen entspringenden Mineralquellen diese Oxydule nehmen. Es ist bekannt, dafs nur die Oxydule dieser Metalle Carbonate bilden. Der häufig sehr bedeutende Gehalt der neptunischen Gebilde an Eisenoxyd kann daher für die Bildung von kohlensaurem Eisenoxydul nichts nützen.

Die gelben und rothen Farben der Sandsteine lassen die Gegenwart von Eisenoxydul nicht vermuthen; die chemische Analyse weiset indefs stets mehr oder weniger davon nach. Beschränkt man sich auf eine blofs qualitative Prüfung, so ist es leicht, die Gegenwart des Eisenoxyduls zu erkennen. Das Gestein wird so viel wie möglich beim Ausschlusse der Luft mit Salzsäure digerirt, und mit Kaliumeisencyanid versetzt, wobei der bekannte blaue Niederschlag entsteht, wenn Eisen-

Digitized by Google

oxydul vorhanden war. Es kann jedoch, selbst in geringen Quantitäten, schon dadurch erkannt werden, dafs man die salzsaure Auflösung mit Ammoniak übersättigt und filtrirt. War Eisenoxydul nicht vorhanden, so filtrirt eine wasserklare Flüssigkeit ab, die sich auch später nicht trübt; im entgegengesetzten Falle fängt aber die abfiltrirte Flüssigkeit bald an, sich zu trüben, und setzt Eisenoxydhydrat ab. Diesen Absatz bemerkt man zunächst in der Röhre des Trichters, wo die an den Wänden herabfliefsende Flüssigkeit einen ochergelben Streifen bildet.

Auf diese Weise habe ich im Thonschiefer, sowohl im grünlich gefärbten, wie im schwarzen Dachschiefer, im rothen Sandsteine, im bunten Sandsteine, im Keupermergel, im Grünsand u. s. w. mehr oder weniger Eisenoxydul aufgefunden *). In reichlichster Menge zeigt sich das Eisenoxydul in den grünlich gefärbten Gebirgsgesteinen, so wie überhaupt die grüne Farbe, bei Gegenwart von Eisen, stets auf Eisenoxydul schliefsen läfst.

Die Analysen der Grünerde von verschiedenem Vorkommen haben gleichfalls die Gegenwart des Eisenoxyduls nachgewiesen. Klaproth **) führt zwar in seinen Analysen der Grünerde von *Monte Baldo* im *Veronesischen*, von *Cypern* und *Lossofsna* in *Ostpreufsen* das Eisen als Oxyd an; es war aber gewifs als Oxydul vorhanden. Der Uebergang der grünen Farbe in gelblichbraun beim Glühen deutet schon darauf hin. Ueberdiefs haben Hisinger ***) in der Grünerde aus dem Magneteisensteinlager des *Grengesberges* in *Dalarne*, Berthier †) in den grünen Körnern aus chloritischer Kreide, und aus dem Grobkalke, Turner in den für Chlorit gehaltenen Gemengtheil des Grünsandes ††) und Dana und Rodgers †††) in dem aus der Grünsandformation *Nordamerica's*

*) v. Bibra (a. a. O.) fand gleichfalls im bunten Keupermergel, im Keuper-Dolomit u. s. w. Eisenoxydul.

**) Beiträge IV. S. 239.

***) Suckow Erz- und Gesteinslager im schwed. Urgebirge 1831. S. 50.

†) Annal. des Mines XIII.

††) Lond. and Edinb. phil. Mag. XI. p. 36.

†††) A. a. O.

Digitized by Google

stets Eisenoxydul gefunden. Die Menge desselben schwankt in diesen verschiedenen Analysen zwischen 7,5 u. 25,6 Proc.

Alle diese Grünerden sind Silicate von Eisenoxydul, Thonerde, Alkalien u. s. w., und kommen im wesentlichen überein mit dem Hisingerit (Thraulit), Chlorophaeit, Sideroschisolith, Cronstedtit u. s. w. Dafs sie Silicate sind, geht daraus hervor, dafs sie von Säuren, selbst nicht vom Königswasser, merklich angegriffen werden; eben defshalb konnten sie sich auch während der langen sedimentären Periode erhalten. Es ist zu begreifen, dafs sie nur durch anhaltende Einwirkung kohlensaurer Wasser eine allmählige Zersetzung erleiden, und den in sedimentären Formationen entspringenden Wassern ihren Gehalt an kohlensauren Eisenoxydul verleihen können. Da diese Eisenoxydul-Silicate noch in den tertiären Bildungen vorkommen: so können auch in diesen eisenhaltige Quellen entstehen. So erklären sich auch die Absätze von Eisenocher, und die Bildung der Raseneisensteinerze in Sümpfen und Morästen; denn man hat nicht immer an Säuerlinge, reich an Kohlensäure, zu denken, wenn Carbonate gebildet werden. Die geringe Menge Kohlensäure, welche sich in Sümpfen beim Faulen pflanzlicher Ueberreste entwickelt und vom Wasser aufgenommen wird, ist schon hinreichend, Eisen aufzulösen, wenn es als Oxydul vorhanden ist.

Die Eisenoxydul-Silicate, welche Alkalien enthalten, treten nach ihrer Zersetzung auch diese den Gewässern ab, und so begreifen wir, wie Eisen und geringe Quantitäten Kali oder Natron gleichzeitig den Mineralquellen in sedimentären Formationen zugeführt werden können.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs das grünfärbende Princip im Thonschiefer, Keupermergel, kurz in allen grün gefärbten sedimentären Gesteinen, in die Kategorie der Grünerde gehört. Werden diese Gesteine mit kochender Salzsäure behandelt, so wird von der grünen Substanz zwar so viel aufgelöst, dafs die Gegenwart des Eisenoxyduls erkannt werden kann; allein das was unaufgelöst zurückbleibt, ist noch immer grün, ja häufig wird durch Behandlung mit Säuren die grüne Farbe noch mehr hervorgehoben. Diefs beweiset, dafs das Eisenoxydul als Silicat zugleich mit anderen Basen, Thonerde, Magnesia u. s. w. in dieser grünen Substanz sich befindet

Digitized by Google

Welchen Ursprung diese in sedimentären Gebilden so häufig vorkommende Grünerde oder grün färbende Substanz haben mag, davon später.

Die ochergelbe Färbung, welche grüne Schiefer, Sandsteine u. s. w. an der Luft annehmen, rührt von einer allmähligen Zersetzung dieser Eisenoxydul-Silicate her, wobei das Eisen zu Eisenoxydhydrat wird. Die ochergelben Flekken, womit die Dachschiefer auf den Dächern sich häufig überziehen, rühren gleichfalls von solchen Eisenoxydul-Silicaten her. Einen Dachschiefer, der auf seiner ganzen Oberfläche einen ochergelben Anflug hatte, tauchte ich in verdünnte Salzsäure und spülte ihn darauf sogleich mit Wasser ab. Nach einigen Tagen hatte sich wieder ein ochergelber Anflug gebildet. Dieſs widerholte sich mehrere Male, nach vorhergegangener Auflösung dieses Anflugs.

Was vom Eisen gilt, gilt auch von seinem fast constanten Begleiter, vom Mangan. Findet sich kohlensaures Manganoxydul neben kohlensaurem Eisenoxydul in Mineralquellen: so wird man selten falsch schlieſsen, daſs diese beiden Oxydule auch in den Gesteinen, wovon sie abstammen, in Gesellschaft waren.

Fassen wir alles zusammen, was das Vorkommen der Carbonate in Quellen betrifft, so ergiebt sich als Resultat:

1) Die Carbonate des Kalks, der Magnesia, (wahrscheinlich auch der übrigen alkalischen Erden) des Eisen- und Manganoxyduls finden sich in allen Quellen, sie mögen in krystallinischen oder in sedimentären Gebirgen entspringen.

2) Die Carbonate der Alkalien sind dagegen eine Eigenthümlichkeit der in krystallinischen Gebirgen entspringenden Quellen. Finden sie sich auch in Quellen aus sedimentären Formationen: so treten sie doch nur in äuſserst geringen Quantitäten auf, und, wie es scheint, ist es vorzugsweise kohlensaures Kali, welches unter diesen Umständen vorkommt.

Digitized by

Kap. II.

Chlorüre, Bromüre und Jodüre.

Sehr selten finden sich Mineral- oder Brunnenwasser, oder süfse Quellen, welche nicht wenigstens Spuren von Chlorüren, in den meisten Fällen Chlornatrium, zeigen. In zwei Quellen in *Tyrol*, (*Nockquelle* und *Nattersquelle*, oberhalb *Innsbruck*, wovon jene etwa 5000 Fufs über dem Meere entspringt, fand ich noch ein Chlorür, wahrscheinlich Kochsalz.

Da unter allen leichtlöslichen Salzen keines in gröfserer Menge, als Kochsalz vorkommt, und es im Steinsalze oft sehr mächtige Lager bildet; da man auch in sedimentären Formationen, welche kein Steinsalz führen, fast immer Kochsalz, wenn auch nur Spuren davon, findet; so kann ein fast nie fehlender Gehalt dieses Chlorürs in den aus diesen Gesteinen kommenden Quellen nicht befremden.

Alles Kochsalz in sedimentären Formationen ist als ein secundäres Erzeugnifs, oder mit anderen Worten, als ein Absatz aus einer salzhaltigen Flüssigkeit zu betrachten. Wir finden aber auch Chlorüre in denjenigen Quellen, welche aus krystallinischem Gebirge entspringen. *Carlsbad's* heifse Quellen, die Säuerlinge von *Marienbad*, von *Warmbrunn* in *Schlesien*, das *Alexandersbad* im *Fichtelgebirge*, die Mineralquellen zu *Griesbach*, *Antogast*, *Petersthal* und *Riepoltsau* im *Schwarzwalde* u. s. w., welche sämmtlich entweder unmittelbar aus Granit oder Gneifs, oder am Fufse von Granitbergen hervorkommen, enthalten mehr oder weniger Kochsalz.

Digitized by

Wenn indefs Quellen aus krystallinischen Gebirgen kommen, so ist damit noch nicht erwiesen, dafs sie ihre löslichen Salze auch nur krystallinischen Gesteinen entnehmen. Sind es aufsteigende Quellen von hoher Temperatur, wie z. B. *Carlsbad*'s heifse Quellen, welche aus bedeutender Tiefe kommen: so können, wenn die drückenden Wassersäulen sehr entfernt vom krystallinischen Gebirge in neptunischen Schichten sich befinden, von diesen die löslichen Salze abstammen, während die Bildung der Carbonate im krystallinischen Gebirge, wo die Gewässer Strömen von Kohlensäuregas begegnen, von statten geht. Kommen überhaupt Quellen aus grofser Tiefe, wie z. B. die *Carlsbader* etwa aus einer Tiefe von 5000 Fufs: so können die Gesteine an der Oberfläche nicht mehr maafsgebend für diejenigen sein, worin der Sitz der Mineralwasser-Bildung zu suchen ist. Je weniger dagegen die Temperatur der Quellen die mittlere des Orts übertrifft, was, mit Ausnahme von *Carlsbad* und *Warmbrunn*, bei den vorhin beispielsweise angeführten Mineralquellen der Fall ist, desto näher unter der Erdoberfläche ist ihre Werkstätte zu suchen, und desto wahrscheinlicher wird es, dafs das Gestein hier und dort dasselbe sei.

Enthalten Gebirgsquellen, welche von oben herab durch das krystallinische Gebirge fliefsen, lösliche Salze: so kann der Ursprung dieser Salze aus krystallinischem Gesteine nicht bezweifelt werden. Die Chlorüre in den unten (Kap. IV. Schwefelsaure Salze) angeführten Gebirgsquellen, welche aus Feldsteinporphyr, Granit und Syenit kommen, rühren gewifs von diesen krystallinischen Gesteinen her. Ebenso können die Chlorüre, welche ich in vier Tagewassern aus den Achatgruben bei *Idar*, in der Nähe von *Oberstein*, fand, nur vom Mandelstein-Gebirge abstammen. Diese Gruben mögen 50 bis 80 Fufs unter Tage liegen. Das Mandelstein-Gebirge ist von keiner anderen Gebirgsart bedeckt, es ist keine Cultur über den Achatgruben; die Chlorüre in den Gewässern können defshalb weder von sedimentärem Gesteine, noch von Dünger herrühren. Da das Durchfiltriren dieser Gewässer durch dieses Mandelstein-Gebirge ohne Zweifel seit seiner Entstehung stattfindet: so ersieht man, wie eine un-

Digitized by

erschöpfliche Quelle von Chlorüren, wenn auch sehr sparsam verbreitet, in diesen Gesteinen vorhanden sein müsse.

Eine in 560 Fuſs Seigerteufe, in einer Gangspalte des Gneiſses auf Churprinz Friedrich August Erbstollen gefundene, 21°,5 warme Quelle, die in 1 Minute ungefähr 15 Cubikfuſs Wasser liefert, enthielt nach Lampadius *) 0,0262 Proc. schwefelsaures Natron und 0,0184 Proc. Kochsalz, welche Salze ohne Zweifel aus krystallinischen Gesteinen abstammen.

Das mir so nahe liegende *Siebengebirge* bot besonders günstige Gelegenheit zur Prüfung der dortigen süſsen Quellen auf Chlorüre dar. Die trachytischen und basaltischen Kuppen überragen ringsumher das Thonschiefergebirge, so daſs nicht entfernt an einen Ursprung der, auf dem Gebirge vorkommenden Quellen aus diesem sedimentären Gesteine zu vermuthen ist. Die folgenden fünf Quellen wurden qualitativ untersucht:

1. Quelle bei *Rhöndorf*, auf dem Wege nach der *Löwenburg*, 28 Fuſs über *Königswinter* **), entspringt aus Thonschiefer. Es ist indeſs wahrscheinlich, daſs sie aus Trachyt oder aus Trachytconglomerat kommt, da sie, obgleich eine Gebirgsquelle, (siehe S. 127) die relativ hohe mittlere Temperatur von 8°,6 hat, und daher ziemlich tief im Innern des dort steil ansteigenden *Drachenfels* ihren Lauf von oben herab nehmen muſs.

2. Quelle im *Rhöndorfer* Thale, auf dem Wege nach der *Löwenburg*, am Fuſse des trachytischen *Buchenberges* und des Trachyt-Steinbruches am *Külsbrunnen* ***). Unterhalb dieser Quelle findet sich zwar Grauwacke; sie selbst kommt aber wohl aus Trachyt.

3. Quelle an der *Gierscheids-Wiese* am nordöstlichen Abhange des *Lohrberges*, der gröſsten Trachytmasse im *Siebengebirge*. Diese Quelle entspringt 752 Fuſs über *Königswinter*. Ihre mittlere Temperatur im Verhältnisse zum Orte ihres Hervorkommens zeigt, daſs sie von oben herab kommt, wie

---

*) Reich's Beobacht. üb die Temp. des Gesteins u. s. w.; 1834. S. 173.

**) Diese Quelle hat jetzt ihren Ausfluſs in *Rhöndorf*, wohin sie durch eine Röhrenleitung geführt wird.

***) Diese Quelle gehört nicht zu denen, deren mittlere Temperatur in den Jahren 1834 bis 1836 von mir bestimmt worden ist.

Digitized by

man dieſs auch aus dem Ausfließen aus einer Felsspalte entnehmen kann. Da der Umfang ihrer jährlichen Temperatur-Veränderungen nur 1°,5 ist: so mag sie nach den in meiner Wärmelehre angestellten Berechnungen *) aus einer, 36 Fuſs wenig übersteigenden, Tiefe kommen. In dieser Tiefe unter dem Abhange des *Lohrberges* ist schwerlich ein anderes Gestein, als Trachyt zu suchen. Es hat wenigstens nicht die mindeste Wahrscheinlichkeit, daſs der Kern dieses Berges aus Thonschiefer bestehen sollte; denn nirgends in den Umgebungen des *Lohrberges* steigt der Thonschiefer bis zur Höhe der Quelle an, sondern er verliert sich im *Rhöndorfer* Thale weit unter dem Fuſse dieses Berges. Es ist daher unzweifelhaft, daſs diese Quelle nur im Trachyt Ursprung nehmen kann.

4. Quelle an der *Ausrottwiese*, am westlichen Abhange des *Lohrberges*, 599 Fuſs über *Königswinter*. Sie muſs sehr nahe unter der Erdoberfläche Ursprung nehmen, da ihre jährlichen Temperatur-Veränderungen bis auf 4°,2 steigen. Nach den eben angeführten Berechnungen kommt sie schwerlich aus einer gröſseren Tiefe, als aus 36 Fuſs. Diese Quelle und die vorhergehende befinden sich also in nahe gleichen Verhältnissen; nur daſs die an der *Ausrottwiese* 153 Fuſs niedriger zu Tage kommt, als die an der *Gierscheidswiese*. Jener Punct liegt jedoch immer noch weit über dem Thonschiefer im *Rhöndorfer* Thale; es hat daher nicht die mindeste Wahrscheinlichkeit, daſs jene Quelle auf ihrem unterirdischen Laufe dieses Gestein berührt.

5. Der sogenannte *Bergbrunnen* an der *Wolkenburg*, welcher 352 Fuſs über *Königswinter* zu Tage kommt, nimmt seinen unterirdischen Lauf wohl in einer gröſseren Tiefe, als in 36 Fuſs, da seine jährlichen Temperatur-Veränderungen nur 1°,25 betragen. Weit unterhalb dieser Quelle verliert sich der Thonschiefer; oberhalb derselben findet sich Trachytconglomerat, bis später der Trachyt der *Wolkenburg* und des *Drachenfels* zum Vorschein kommt. Ebenso wenig, wie bei den vorhergehenden Quellen, ist daher zu vermuthen, daſs der *Bergbrunnen* auf seinem unterirdischen Laufe den Thonschie-

*) S. 408.

Digitized by Google

fer berühre; sondern höchst wahrscheinlich kommt er aus Trachyt und Trachytconglomerat.

Die fünf genannten Quellen zeigen einen sehr merklichen Gehalt eines Chlorürs, wahrscheinlich Chlornatriums. No. 2 und 3 enthalten auch ein schwefelsaures Salz, und No. 1, 2 und 5 Kalk und Magnesia. Da alle Verhältnisse schliefsen lassen, dafs die vier letzten Quellen aus Trachyt und Trachytconglomerat kommen: so ist es höchst wahrscheinlich, ja man kann sagen gewifs, dafs das Chlorür in ihnen aus diesen Gesteinen ausgelaugt werde.

Die oben (S. 357 ff.) angeführten Mineralquellen in den Umgebungen des *Laacher-See's* enthalten ohne Ausnahme Kochsalz; denn andere Chlorüre, Chlormagnesium und Chlorcalcium, können sie, da kohlensaures Natron gegenwärtig ist, nicht enthalten. So wie überhaupt die löslichen Salze dieser Quellen mit zunehmender Höhe des Hervorkommens fortwährend abnehmen: so ist dieſs auch mit dem Kochsalze der Fall. Bei weitem überwiegt der Gehalt dieses Salzes im *Heilbronn* den in den übrigen Quellen, welche höher, als er liegen. Nur die in noch tieferem Niveau entspringenden Quellen am Fufse der *Landskrone* und zu *Roisdorf* (S. 398) zeichnen sich gleichfalls durch einen reicheren Gehalt an Kochsalz aus; ja *Roisdorf* übertrifft defshalb sogar noch den *Heilbronn*.

In jenem Quellen-Gebiete des *Laacher See's* haben wir nur eine einzige sedimentäre Formation, das Uebergangsgebirge; aufserdem aber einen vielfältigen Wechsel mit basaltischen Gesteinen. Die Bestandtheile jener Mineralquellen stammen theils aus jenen sedimentären, theils aus diesen krystallinischen Gesteinen ab (S. 369). Ob das Kochsalz von jenen oder von diesen, oder von beiden herrührt, ist nicht zu ermitteln. Da gerade diejenigen Quellen, welche einen weiten Lauf durch sedimentäre Bildungen nehmen, ehe sie zu Tage kommen, so sehr reich an Kochsalz sind: so möchte man geneigt sein, den Ursprung desselben mehr dem Uebergangsgebirge zuzutheilen. Bei der *Roisdorfer* Mineralquelle kann auch die Braunkohlen-Formation contribuiren.

Nicht allein Chlorüre-haltige Quellen, welche aus krystallinischen Gebirgen kommen, zeigen die Gegenwart jener Salze in letzteren an; auch directe Untersuchungen weisen sie

Digitized by

nach. Beschränken sich diese Untersuchungen auch meist nur auf die Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd: so genügt schon das Auffinden von Chlor. Ob dieser Stoff mit Natrium oder mit einem Erdenmetalle, wie Magnesium oder Calcium, verbunden vorkommt, ist ganz einerlei; denn wenn die krystallinischen Gesteine Chlormagnesium oder Chlorcalcium enthalten, so wird bei ihrer Verwitterung das in ihnen nie fehlende Natron ein Carbonat, welches diese Chlormetalle zersetzt und so Kochsalz bildet.

Unter den vulkanischen Gesteinen, welche Chlor oder Salzsäure enthalten, bemerken wir folgende:

Spallanzani *) fand Salzsäure im Bimssteine **) und in schwarzen und gefleckten Glaslaven von der Insel *Lipari*, desgleichen in einigen Laven des *Vesuv's*, des *Aetna* (darin 0,01 Salzsäure), des *Stromboli* und der Insel *Vulcano* ***). Die Oberfläche der Lava, welche 1794 dem *Vesuv* entströmte, war einige Tage nach dem Ausbruche mit schönen Krystallen von Kochsalz und Salmiak bedeckt. Von Buch fand die Spalten im Krater des *Vesuv's*, nach dessen Ausbruche, 1805, dick mit weifsem Salze bedeckt, welches Gay-Lussac als fast reines Kochsalz bestimmte. Monticelli und Covelli †) fanden in der Lava des *Vesuv's* von 1822, 0,09 Kochsalz, und in den Schlacken, welche die weifsglühende Lava bedeckten, manchmal sehr schöne Kochsalzkrystalle. Ueberhaupt ist, nach ihnen, Kochsalz unter den Salzen in allen Producten der Ausbrüche dieses Vulkans das Vorherrschendste. Im Puzzolane vom *Vesuv* fanden Stengel und Reinhardt 2,56 bis 3,25 Proc. Kochsalz und letzterer in vulkanischen Bomben von demselben Vulkan 1,60 Proc. Kochsalz ††). Im Jahr 1827 setzten zwei neu aufgebrochene Krater-Oeffnungen

*) Breislak Lehrb. d. Geologie. Bd. III. S. 57 u. 94.

**) Nach C. Gmelin (Gilb. Annal. Bd. LXIV. S. 370) entwickelt sich aus dem Bimsstein schon vor der Weingeistlampe eine sehr saure, Salzsäure-haltende Flüssigkeit.

***) Kennedy (Nicholson's Journ. Bd. IV. S. 407.) fand in *Aetna*-Laven 1 Proc. Salzsäure.

†) Der *Vesuv*, deutsch bearb. von Nöggerath und Pauls. Elberfeld 1824. S. 191.

††) Journ. für pract. Chemie. Bd. XXXIV. S. 438 und 441.

Digitized by

des *Vesuv's* grofse Salz-Stalactiten ab *). Die im Jahr 1822 vom *Vesuv* in so ungeheurer Menge aus dem Krater ausgeworfenen Salzmassen, dafs die benachbarten Dörfer sich davon ihren Hausbedarf holten, bis die Zollbehörden sie als Königliches Regal in Besitz nahmen, bestanden, nach Laugier's Analye **), aus

Chlornatrium	62,9
Chlorkalium	10,5
Schwefelsauren Kalk . . .	0,5
Schwefelsauren Natron . .	1,2
Kieselsäure	11,5
Eisenoxyd	4,3
Thonerde	3,5
Kalkerde	1,3
Wasser und Verlust . . .	3,7
	99,4

Man konnte deutlich zwei verschiedenartige Substanzen unterscheiden: eine schön krystallisirte, weifse und reine, und eine rothe und viel härtere. Beide vereint wurden analysirt.

Nach einigen Ausbrüchen des *Hekla* fand man an demselben eine so bedeutende Menge Salz, dafs viele Pferde damit beladen werden konnten ***). Berth sah verschiedene Theile der Oberfläche der Laven, welche der Vulkan der Insel *Bourbon* 1791 ausgeworfen hatte, vorzüglich aber die Spalten dieser Laven, mit krystallisirtem Kochsalze bedeckt.

Vauquelin fand in einer porösen Steinart, woraus ein bedeutender Theil des *Puy-de-Sarcouy* in der Gebirgskette des *Puy-de-Dôme* besteht, 0,055 Proc. Salzsäure †). Im Basalt fand Kennedy 0,01, Klaproth 0,001, ich 0,00085 Proc. Salzsäure. Im Trachyt-Conglomerat des *Siebengebirges*, in einem, aus den Schlacken der *Falkenlei* bei *Bertrich* ausgewitterten Salze fand ich ebenfalls Chlor, desgleichen in

*) Donati im Jahrb. für Mineral. u. s. w. 1833. S. 577.

**) Mémoires du Musée T. X. p. 435.

***) Olafen und Povelsen Reise durch Island. Koppenhagen 1774. Bd. II. S. 136.

†) Annal. du Museum T. VI. p. 98.

Digitized by Google

einem aus Trafsfelsen im *Brohler* Thale sehr häufig auswitternden Salze. Wenn es mit Natrium verbunden als Kochsalz darin enthalten war, so betrug seine Menge 14,3 Proc. Im Trasse selbst, aus dem Innern eines Steinbruches entnommen, fand ich gleichfalls Chlorüre in nicht unbedeutender Menge.

Nach Abich *) enthält der Trachyt vom *Drachenfels* 0,45 Proc. Wasser, Chlor u. s. w., die Lava des *Monte nuovo* 0,68 Proc. Chlor, der Piperno von *Pianura* 0,15 Proc. Chlor, die Lava des *Arso* auf *Ischia* 0,56 Proc. Wasser und Chlor, das Gipfelgestein des *Chimboraço* 0,41 Proc. Chlor (und Glühverlust). Desgleichen enthalten die Obsidiane und Bimssteine Chlor, das im Bimsstein von der Insel *Pantellaria* bis auf 0,7 Proc. steigt. In den Trachyttuffen der *Campi Flegraei* und des *Pausilipp* finden sich Spuren von Salmiak. Ebenso in den basaltischen Tuffen der Insel *Vivara*. Das Gestein vom *Circus* des *Pic* von *Teneriffa* enthält 0,3 Chlor.

Hierbei mufs man freilich die Frage aufwerfen, ob nicht vulkanische Producte, wie Laven, Obsidiane, Bimssteine, in der Nähe des Meeres und auf Inseln, ihren Chlorgehalt dem Meerwasser verdanken? Abich **) hält es für wahrscheinlich, dafs Dämpfe des Meerwassers über 1 Proc. Chlornatrium im Piperno abgesetzt haben. Schwerlich wird man indefs den Chlorgehalt eines Gesteins, welches mächtige Gebirge bildet, wie etwa das Gipfelgestein des *Chimboraço*, wenn es auch aus dem Meere sich erhoben haben sollte, vom Meerwasser abzuleiten geneigt sein. War ein solches Gestein bei seinem Aufsteigen eine teigige Masse, so war das Eindringen des Meerwassers bis ins Innere eine Unmöglichkeit. Selbst aber wenn das Gestein schon fest und sogar zerklüftet, aber noch glühend war: so mufste in den Umgebungen desselben, durch die Dampfentwicklung aus dem Meerwasser, eine solche Repulsion eintreten, dafs ebenfalls ein Eindringen desselben in das Innere nicht stattfinden konnte. Das Meerwasser aber, welches nach der Erkaltung dieser Gesteine durch dieselben Canäle eingedrungen wäre, durch welche noch gegenwärtig

*) Geolog. Beob. üb. d. vulk. Erscheinung. in Unter- und Mittel-Italien 1841.

**) A. a. O. S. 42.

Digitized by Google

die Meteorwasser dringen, würde gewifs schon längst von letzteren fortgewaschen worden sein.

Die meisten Prüfungen der Gesteine auf Kochsalz verdanken wir dem verstorbenen Struve*). In allen von ihm untersuchten Basalten, Klingsteinen u. s. w. aus *Böhmen*, sogar in einem Feldspath-Zwillingskrystall aus dem *Carlsbader* Granit fand er kleine Antheile von Salzsäure und Schwefelsäure. Bei Behandlung dieser Gesteine mit kohlensaurem Wasser, unter einem Drucke von $1\frac{1}{2}$ Atmosphären, bewirkte er eine (theilweise) Zersetzung der in ihnen enthaltenen Silicate von Natron, Kali u. s. w. So gelang es ihm, aus drei verschiedenen Basalten, drei verschiedenen Klingsteinen, aus Feldspathporphyr, aus Gneifs, aus Granit und aus Thonschiefer, neben anderen Salzen, mehr oder weniger merkliche Quantitäten Kochsalz auszuziehen. In dem Extracte aus Granit und Thonschiefer fand er neben Kochsalz auch Chlorkalium, und im Gneifse Chlorkalium ohne Chlornatrium.

Die Gegenwart von Kochsalz in älteren krystallinischen Gesteinen zeigt sich auch in Efflorescenzen dieses Salzes. So efflorescirt es im Berge *Gohier* unfern *Nantes* aus Gneifs.

Der Granit, den Struve mit kohlensaurem Wasser behandelte, und der Chlornatrium und Chlorkalium lieferte, war von *Carlsbad*. Mögen auch die dortigen heifsen Quellen ihr Kochsalz nicht aus dem Granite ziehen, mögen sie es in die, wahrscheinlich in diesem Gesteine befindliche Mineralwasser-Werkstätte anders woher führen: so genügt es, die Möglichkeit nachgewiesen zu haben, dafs dieses Salz vom Granit herrühren könne. Und so können wir auch von anderen, im Granit entspringenden Quellen, deren wir oben beispielweise mehrere angeführt haben, mit gutem Grunde vermuthen, dafs sie ihr Kochsalz aus diesem Gebirgsgesteine extrahiren.

Durch Behandlung des Klingsteins von *Bilin* mit kohlensaurem Wasser, unter einem Drucke von fast drei Atmosphären, erhielt Struve**) ein Wasser, welches dem *Biliner* Sauerbrunnen so ähnlich war, dafs wohl Niemand zweifeln wird,

*) Ueb. die Nachbildung der natürlichen Heilquellen. H. II. S. 17 ff.
**) A. a. O. S. 47.

Digitized by Google

dafs das behandelte Gestein dasselbe sei, dessen sich die Natur bedient, um dieses Sauerwasser hervorzubringen. Auf gleiche Weise erhielt Struve *) aus dem Porphyr vom Fufse des Schlofsberges bei *Teplitz* ein Wasser, das der Zusammensetzung des *Teplitzer Steinbades* so nahe stand, dafs man nicht anstehen kann, das Kochsalz in ihm von diesem Gesteine abzuleiten.

In dem Porphyr von *Kreuznach* fand E. Schweizer **) Kochsalz nebst Chlorkalium, Chlorcalcium und Chlormagnesium, die sich mit Wasser ohne Mitwirkung von Kohlensäure auslaugen liefsen. Die quantitative Bestimmung des Chlors gab 0,1 Proc. Zwar entspringen in der Nähe und aus dem Porphyr Salzquellen, der Ort aber, wovon das analysirte Gestein genommen wurde, ist ziemlich weit von den Quellen entfernt. Im Melaphyr, welcher den Keuper und Muschelkalk in *Franken* durchbricht (das untersuchte Exemplar war von *Gnettstadt* am *Steigerwalde*) fand v. Bibra ***) 1 Proc. Chlornatrium.

Wenn durch Auslaugen krystallinischer Gebirgsarten Chlorüre erhalten werden: so müssen letztere in den Fossilien, welche erstere zusammensetzen, selbst nachzuweisen sein.

In der folgenden Tafel sind die Fossilien zusammengestellt, in welchen Chlor gefunden wurde. Nur solche wurden aufgenommen, welche entweder in krystallinischem Gesteine selbst, oder in Spalten oder in Drusenräumen desselben sich finden. Die Chlorüre, welche nachweisbar secundäre Erzeugnisse sind, wurden ausgeschlossen †).

Fossilien	Vorkommen	nach Procenten		
Lithionglimmer	*Juschakowa* im *Ural* im Granit	1,01 1,31	Chlor	Rosales
Desgleichen	*Altenberg* im *Erzgebirge* auf Zinnerzgängen . .	0,4	„	Stein
Desgl.	Desgleichen	0,21	„	„

*) A. a. O. S. 75.

**) Poggend. Annal. Bd. LI. S. 287.

***) Journ. für pract. Chemie Bd. XXVI. S. 29.

†) Die Citate finden sich in Rammelsberg's Handwörterburch. Zur Ersparung des Raumes sind sie hier nicht angeführt worden.

Digitized by Google

Fossilien	Vorkommen	nach Procenten		
Apatit	*Snarum* in *Norwegen* nesterweise im Glimmerschiefer	2,71	Chlor	G. Rose
„	*Cabo de Gata* in *Spanien* in basaltischem Gestein (?)	0,56	„	„
„	*Arendal* in *Norwegen* auf Magneteisen-Lagerstätten im Gneifs und Glimmerschiefer, meist in Kalkspath und Kockolith eingewachsen . .	0,51	„	„
„	*Greiner* in *Tyrol* in grünlich-weifsem blättrigem Talk in Begleitung von Bitterspath	0,09	„	„
„	*Alpe Schwarzenstein* im *Zillerthal* in Chlorit .	0,07	„	Rammelsberg
„	*Faldigl* in *Tyrol* im Glimmerschiefer mit Strahlstein und schwarzem Turmalin	0,06	„	G. Rose
„	*St. Gotthardt* auf Gängen im Gneifs mit Adular u. Glimmer, Laumonit u. erdigem Chlorit . .	0,03	„	„
„	*Ehrenfriedersd.* in *Sachsen* auf Zinnerzgängen mit Zinnstein, Arsenikkies, Blende, Flufsspath, Topas, Glimmer, Steinmark	Spur	„	„
„	*Laacher See* im Trachyt oder in Hornblendekugeln	ungefähr wie d. Apatit aus *Spanien*		„

Digitized by Google

Fossilien	Vorkommen	nach Procenten		
Eudialyt	*Grönland* im Gneifs mit Augit, Feldspath, Hornblende u. Sodalit .	1,03 1,19	Salzsäure	Stromeyer Rammelsberg
Pyrosmalith	*Schweden* auf Magneteisen-Lagerstätten . .	6,50	Salzsäure u. Wasser	Hisinger
Sodalith	*Grönland* im Glimmerschiefer	6,75	Salzs.	Ekeberg
„	*Vesuv*, *Fassa grande*, in Lava	3,76 5,30	„	Borkowsky Arfvedson
„ *)	*Ilmengebirge* im Miascit, welcher die beim weifsen Elãolith angeführte Gebirgsart ist . . .	7,1	„	G. Rose
Hornblende	*Grönland*	0,24	Chlor	v. Kobell
Grüner Elãolith	*Arendal* in *Norwegen*, im Zirkon führenden Syenite	Spur		Scheerer
Brauner Elãolith	Ebendaher	Spur		„
Weifser Elãolith	In einer Gebirgsart, woraus das *Ilmengebirge* gröfstentheils besteht, und die gleichsam als ein Granit zu betrachten ist, in welchem Quarz durch Elãolith ersetzt ist .	0,06	Salzsäure	„
Nephelin	*Monte Somma* in Drusenhöhlen des Dolomits .	0,22	„	„ **)

*) Nach G. Rose (Poggend. Annal. Bd. XLVII. S. 380) ist der Sodalith eine Verbindung von Elãolith mit Chlornatrium.

**) Scheerer (ebend. Bd. XLIX. S. 370) fand neben der Salzsäure auch Schwefelsäure, und zwar in grünem und brau-

Digitized by Google

Fossilien	Vorkommen	nach Procenten		
Ittnerit	*Kaiserstuhl* in derben Massen im Dolerit . . .	0,75	Salzsäure	C. Gmelin
Antrimolith	*Riesendamm* in der Grafschaft *Antrim* in *Irland* im Mandelstein . . .	0,10	„	Thomson
Erinit	*Riesendamm* in *Irland* im Mandelstein	0,9	Kochsalz beigemengt (?)	„
Nosean	*Laacher See* in glasigem Feldspath-Gestein . .	0,65	Salzs.	Varrentrapp
Hauyn	*Niedermendig* in basaltischer Lava (porösem Basalt)	0,58	„	„
Lasurst.	In einem weifsen feldspathartigen Mineral *)	0,42	„	„
Davyn	*Vesuv* in Blasenräumen und Klüften von Lava	etwas Chlor		Mitscherlich
Baulit	*Island* in einer vulkanischen Gebirgsart . .	0,12	Chlor	Forchhammer
Porzellanspath	*Oberzell* in *Baiern*, in kleinkörnigem grauen Feldspath	0,92	„	Schafhäutl

---

nem Eläolith nur Spuren, in weifsem hingegen 0,07, und im Nephelin vom *Monte Somma* 0,1 Proc. Durch Erhitzen des Minerals bis zum Glühen entweichen sie nicht, sondern sie können in der geglühten Masse aufgefunden werden, die sich noch eben so leicht durch Säuren aufschliefsen läfst, wie zuvor. Auch durch Kochen mit Wasser werden sie nicht aus dem feinen Mineralpulver extrahirt. Scheerer schliefst hieraus, dafs sie nicht einfach an eine Erde oder an ein Alkali gebunden sein können, sondern dafs sie eine wesentliche mineralische Verbindung bilden. Salzsäure ist vielleicht, bemerkt Scheerer, ein sehr verbreiteter Bestandtheil vulkanischer Mineralien. So hat er z. B. sehr deutliche Spuren davon im Analcim aufgefunden.

*) Der Fundort ist nicht angegeben.

Digitized by Google

Durch diese Zusammenstellung ist das Vorkommen des Chlors in Fossilien, welche Gemengtheile krystallinischer Gebirgsarten sind, entschieden nachgewiesen. Es kann daher nicht befremden, wenn wir es in diesen selbst und gleichfalls in Mineralquellen finden, welche darin Ursprung nehmen.

Sollten die angeführten Fossilien die einzigen sein, welche Kochsalz enthalten? — Es ist nicht zu bezweifeln, dafs man es noch in vielen andern finden würde, wenn man es nur suchen wollte. Der gewöhnliche Gang der Analyse eines Minerals ist von der Art, dafs man es nicht erkennen kann. Ist das Mineral in Säuren nicht auflöslich, so wird es mit kohlensauren Alkalien in der Schmelzhitze aufgeschlossen. Werden letztere nicht vollkommen rein, namentlich nicht frei von Chlornatrium oder Chlorkalium angewandt, welches für den gewöhnlichen Zweck der Analyse, Kieselsäure, Erden und Metalloxyde zu bestimmen, nicht nöthig ist: so kann eine Prüfung auf Chlor nicht stattfinden. Ist das Fossil aufgeschlossen, so wird es gewöhnlich mit Salzsäure behandelt; ist es, ohne vorhergegangenes Schmelzen mit kohlensauren Alkalien, durch Säuren aufschliefsbar: so bedient man sich in der Regel gleichfalls der Salzsäure, wodurch die Prüfung auf Chlor ausgeschlossen wird. Nur die Anwendung vollkommen reiner Salpetersäure oder Schwefelsäure macht eine Prüfung auf Chlor möglich. Dazu wird aber der Chemiker nur dann geführt, wenn er absichtlich auf diesen Stoff prüft; denn die Anwendung jener Säuren ist meist mit Inconvenienzen verknüpft, welchen er sich, ohne bestimmte Ursachen, nicht unterzieht.

Es ist daher klar, wie bei dem gewöhnlichen Gange der Mineral-Analysen, wobei der Chemiker keinen anderen Zweck, als die Aufstellung einer chemischen Formel vor Augen hat, in welcher die meist geringe Menge Chlor keine Stelle findet, die Gegenwart dieses Stoffes entgehen müsse. Weil das Chlor häufig so sehr wenig beträgt, so wird es auch nicht aus der Gröfse des Verlustes bei der Analyse erkannt. Fällt dieser Verlust nicht aufserhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, so hat der Chemiker keine Veranlassung, die Analyse zu wiederholen, und auf Chlor und andere seltener vorkommende Stoffe zu prüfen. Da gerade in der neueren Zeit eine Wiederholung mancher älteren Analysen auf die Entdeckung des

Digitized by Google

Chlors führte: so ist zu erwarten, dafs die Zahl der chlorhaltigen Fossilien immer mehr zunehmen werde, wenn direct darauf geprüft wird. So sind Nosean, Hauyn und Lasurstein von Klaproth, L. Gmelin und Bergemann analysirt worden; das Chlor ist ihnen aber entgangen und erst Varrentrapp *) hat es aufgefunden. Im Nephelin und Eläolith ist das Chlor noch mehreren Chemikern entgangen, bis es Bromeis **) nachgewiesen hat.

In der That, es ist sehr zu wünschen, dafs, bei künftigen Analysen, Prüfungen auf Chlor, Schwefelsäure und auf andere seltener, und in nur geringen Quantitäten vorkommende, Stoffe immer mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden möge. Für geologische Untersuchungen ist es ganz einerlei, ob man diesen oder jenen Stoff für einen zufälligen oder wesentlichen hält, ob er in die chemische Formel pafst oder nicht. Die Entdeckung des Fluors im Glimmer, die Versuche von H. Rose, wornach die Menge desselben sehr verschieden, jedoch in den am besten characterisirten Abänderungen, am reichlichsten ist, hat in geologischer Beziehung gewifs einen viel höheren Werth, als das vergebliche Bestreben, die verschiedenen Glimmerarten unter eine gemeinschaftliche Formel zu bringen. So bedeutungsvoll es gewesen ist, auch in den Mineralien bestimmte Mischungsverhältnisse aufgefunden zu haben: so ist man doch gewifs zu weit gegangen. Wenn sich ein Mineral mit Beibehaltung seiner Krystallgestalt in ein anderes umwandeln kann, wenn z. B. Quarz in Formen von Kalkspath vorkommt, mithin die frühere Substanz gänzlich fortgeführt wurde: so mahnt diefs, vorsichtig zu sein bei Aufstellung chemischer Formeln, sofern man nicht die volle Ueberzeugung haben kann, dafs das analysirte Mineral noch in seinem ursprünglichen Zustande sich befindet. In solchen Pseudomorphosen nach Kalkspath trifft man häufig noch im Innern der Krystalle Reste davon an. Angenommen, ein mit den mineralogischen Verhältnissen unkundiger Chemiker analysirte ein solches in der Verwandlung begriffenes Mineral und fände Kieselsäure und kohlensauren Kalk, zufälliger Weise, in einem bestimmten Atomen-

*) Poggend. Annal. Bd. XLIX. S. 515.

**) Ebend. Bd. XLVIII. S. 577.

Digitized by Google

verhältnisse, so dafs eine chemische Formel aufgestellt werden könnte: so würde begreiflich eine solche Formel nicht die mindeste wissenschaftliche Bedeutung haben? — Doch diefs ist ein rohes Beispiel, wird man erwiedern: solche Mifsgriffe sind nicht zu erwarten. Berücksichtigt man indefs, dafs die Umwandlung eines Minerals in ein anderes, mit Beibehaltung der Form, nicht das Werk eines Augenblicks ist, sondern so langsam und so allmählig erfolgt, dafs im Verlaufe der Zeit unendliche Zwischenstufen stattfinden; hat man im Auge, dafs in den ersten Stadien einer solchen Umwandlung die Veränderungen in den mineralogischen Kennzeichen unmerklich sein können, während der analysirende Chemiker schon Unterschiede in Vergleich mit dem nämlichen noch völlig unveränderten Minerale findet: so mufs man fragen, ob es irgend einen Werth haben kann, die Resultate der Analysen solcher Mineralien in eine chemische Formel zu zwängen? — Wir werden in der Folge sehen, wie manchmal eine ganze Reihe ähnlicher Fossilien nur als die verschiedenen Stadien der Umwandlung eines Fossils zu betrachten sind, und wie sich diese Reihe der Umwandlungen erst mit einem gewissen Mineral-Individuum schliefst.

Möge man diese Abschweifung von den Gegenständen unserer Betrachtungen entschuldigen. Blofs der Wunsch veranlafste uns hierzu, dafs es den analytischen Chemikern immer mehr gefallen möge, ihr Augenmerk auf die, in oft so sehr geringen Quantitäten vorkommenden seltenern, aber in geologischer Hinsicht meist äufserst wichtigen Bestandtheile der Fossilien zu richten, und dafs diese Seite der chemischen Analyse nicht durch das oft vergebliche Bestreben, nur die Data für eine chemische Formel zu gewinnen, verdrängt werden möge.

Wir kehren zum Chlor zurück. Die Zusammenstellung der chlorhaltigen Fossilien zeigt, dafs nur in den seltener vorkommenden, wie im Sodalith, Pyrosmalith, Eudialyt u. s. w. die Menge dieses Stoffs etwas bedeutend wird. Die Frage ist daher aufzuwerfen, ob die geringen Quantitäten Chlor, welche in häufiger vorkommenden Fossilien sich finden, als genügend betrachtet werden können, den Gehalt der Chlorüre in den Quellen, welche im krystallinischen Gebirge entsprin-

Digitized by

gen, zu erklären? — Diese Frage ist nicht völlig genügend zu beantworten; denn erstens sind uns noch lange nicht alle Fossilien in den krystallinischen Gebirgsarten bekannt, welche Chlor enthalten, und zweitens können wir die Dauer des Zersetzungsprocesses der Fossilien, welche den Mineralquellen ihre Bestandtheile liefern, nicht schätzen; ja wir wissen nicht einmal, in welcher Folge dieselben extrahirt werden.

Sollten die kleinen Antheile von Salzsäure und Schwefelsäure, welche Struve *) im *Carlsbader* Zwillings-Feldspathkrystall aufgefunden hat, durch weitere Untersuchungen in allen, oder wenigstens in den meisten Feldspathen nachgewiesen werden: so gewänne die Sache eine andere Gestalt; denn je häufiger in den verbreitetesten Fossilien Chlor aufgefunden wird, desto begreiflicher wird sein Vorkommen in den, im krystallinischen Gebirge entspringenden Mineralquellen.

Die Frage hinsichtlich der Dauer und der Art des Zersetzungprocesses der Fossilien, welche die Bestandtheile der Mineralquellen liefern, hängt mit der Frage zusammen, in welcher Verbindung das Chlor in den chlorhaltigen Fossilien sich befindet. Nur in seltenen Fällen ist nachgewiesen, dafs es an Natrium gebunden sei. Nach Scheerer kann es durch Erhitzen des Eläoliths und Nephelins bis zum Glühen nicht verflüchtigt werden; es scheint daher nicht an Magnesium gebunden, vorhanden zu sein. Da es auch durch Kochen mit Wasser nicht aus dem feinen Mineralpulver extrahirt werden kann: so schliefst er, dafs es eine wesentliche mineralische Verbindung bilde, vielleicht eine geringe Menge Kieselsäure ersetze. Auf der andern Seite scheint aber auch aus dem Sodalith kein Chlorür durch Wasser extrahirt werden zu können, obwohl es darin unbezweifelt als Chlornatrium enthalten ist.

Struve **) erhielt aus dem *Saidschitzer* Mergel, der wahrscheinlich ein Gemenge aus verwittertem Basalte, Quarzsand und kohlensauren Kalk ist, und aus dem *Püllnaer* Lehm, von dem er vermuthet, dafs er aus verwittertem Basalte und Klingsteine entstanden sei, durch Auslaugen Chlormagnesium. Wir können jedoch daraus nicht auf die ursprüngliche Exi-

*) A. a. O. S. 20.

**) A. a. O. S. 28.

Digitized by Google

stenz dieses Chlorürs im Basalte und im Klingsteine schliefsen, da zu den Producten der Verwitterung Stoffe von anderen Orten her gekommen sein können.

Durch Behandlung des gepülverten *Biliner* Klingsteins mit kohlensaurem Wasser, unter einem Drucke von drei Atmosphären, erhielt Struve *), aufser schwefelsauren und kohlensauren Salzen, wirklich Kochsalz und ein dem *Biliner* Mineralwasser so nahe kommendes Wasser, dafs zu vermuthen ist, die Natur bediene sich desselben Materials, um dieses Wasser hervorzubringen. Selbst durch reines Wasser wurden Kochsalz und schwefelsaures Natron nicht blofs aus Klingstein, sondern auch aus Basalten extrahirt, woraus folgt, dafs die Extraction dieser Salze aus genannten Gesteinen nicht ihre nothwendig vorausgegangene Zersetzung durch kohlensaure Gewässer voraussetzt. Verknüpft man damit die oben angeführten, schon früher bekannten Thatsachen, dafs durch blofses Auslaugen krystallinischer Gebirgsarten Chlorüre ausgezogen werden können: so ist nicht zu zweifeln, dafs das Chlor, immer an Metalle gebunden, in den chlorhaltigen Gesteinen enthalten sein werde. Besonders spricht dafür, dafs süfse Quellen aus krystallinischen Gebirgen, ja blofse Tagewasser, welche durch das Mandelstein-Gebirge filtriren, Chlorüre enthalten.

Sollten süfse Gewässer stets im Stande sein, wenigstens einen Theil des Chlornatriums oder irgend eines anderen Chlorürs aus krystallinischen Gesteinen auszuziehen: so würde es leichter werden, aus den geringen Quantitäten Chlor in den chlorhaltigen Fossilien die oft, wie z. B. beim *Carlsbader* Wasser, im Verhältnisse zu den anderen Bestandtheilen der Mineralquellen, nicht unbedeutenden Mengen Kochsalz zu erklären. Die Meteorwasser würden nämlich in diesem Falle, indem sie durch krystallinische Gebirgsarten dringen, schon auf diesem Wege Kochsalz und schwefelsaure Salze aufnehmen, und damit beladen im Mineralwasser-Heerde ankommen, in welchem erst durch Kohlensäure der eigentliche Zersetzungsprocefs der Silicate, welcher Carbonate liefert, von Statten geht.

Ob das Chlor an Natrium oder an ein Erdenmetall (Mag-

*) S. 45.

Digitized by Google

nesium, Calcium) gebunden vorkommt, ist für den Proceſs der Bildung der Mineralquellen, welche in krystallinischen Gebirgsarten entspringen, ganz einerlei. In diesen Mineralwassern fehlt nie kohlensaures Natron. Ist daher Chlor nicht an Natrium, sondern an ein Erdenmetall gebunden extrahirt worden: so wird dieses Chlorür, etwa Chlormagnesium, durch kohlensaures Natron stets in Kochsalz und kohlensaure Magnesia (Magnesia alba) zersetzt werden. Daſs wir in den genannten Mineralwassern nie ein anderes Chlorür als Kochsalz finden, berechtigt also nicht zu dem Schlusse, daſs nur dieses Chlorür in den krystallinischen Gesteinen vorhanden sein könne.

Ganz anders verhält es sich dagegen mit den im sedimentären Gebirge entspringenden Mineralquellen, namentlich mit den Salzsoolen, bei deren Bildung Kohlensäure nicht mitwirkt, oder wenigstens nicht alkalische Silicate zu zersetzen Gelegenheit hat. Diese Wasser enthalten die in sedimentären Schichten vorgefundenen Salze. In ihnen finden wir daher auch sehr häufig, in den Salzsoolen gewöhnlich, neben Kochsalz Chlormagnesium.

Da schon Chlor in so geringen Quantitäten in krystallischen Gebirgsarten vorkommt: so ist zu erwarten, daſs Brom und Jod, wenn dieselben auch hier in Gesellschaft mit jenem sich finden, in solchen unbedeutenden Verhältnissen gegenwärtig sein werden, daſs man schwerlich jemals im Stande sein wird, sie nachzuweisen *). Da wir indeſs Brom und Jod wirklich im Mineralreiche, auf Quarzgängen und Adern im Thonschiefer in *Mexico* und zu *Huelgoat* in der *Bretagne*, gefunden haben, und, wo sie in Verbindung mit Silber vorkommen, von Chlorsilber begleitet werden: so ist zu erwarten, daſs sie auch in jenen krystallinischen Gesteinen in Gesellschaft sich finden werden **). Dafür spricht auch, daſs in den Mineral-

*) Nehmen wir an, daſs die Bromüre und Jodüre in Gesteinen in denselben Verhältnissen, wie in Quellwassern vorkommen: so können die erstern $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{1500}$ und noch weniger von den letzteren betragen. Solche Quantitäten von Bromüren und Jodüren können in Gesteinen unmöglich mehr nachgewiesen werden, wenn die Chlorüre selbst nur Tausendtel oder gar nur Zehntausendtel ausmachen.

**) Ob auch das Jodquecksilber zu *La Loma del Encinal* in *Mexico*

Digitized by Google

quellen, in welchen sich Brom und Jod findet, immer auch Chlor, und zwar stets in viel gröfserer Menge, als jene, vorkommt.

Cantu*) fand in allen Mineralwassern, welche Chlorüre und Jodüre enthalten, auch entsprechende Bromüre. Nach seinen weiteren Untersuchungen glaubt er die allgemeine Regel feststellen zu können, dafs überall Bromüre und Jodüre neben Chlorüren auftreten. Interessant ist es, dafs er Jod auch in Mineralquellen fand, welche am Fufse der *piemontesischen* Alpen in primitiven Formationen entspringen **). Die Jod-

---

eine entsprechende Chlorverbindung zum Begleiter hat, ist nicht bekannt, da es nicht in Gängen, sondern in Quarz-Rollstücken vorkommt, welche einem, mit Thonmergel wechselnden Conglomerate und wahrscheinlich dem tertiären Gebiete angehören.

Es verdient als eine auffallende Erscheinung angeführt zu werden, dafs Brüel (Karsten's und v. Dechen's Archiv Bd. XVIII. S. 505) in alten Münzen Chlorsilber und Bromsilber fand, am meisten in griechischen Münzen und in sächsischen vom 13. Jahrhundert, aber auch in römischen. Es scheint, dafs dieselben nicht ursprünglich darin enthalten waren, sondern von aufsen hinzugekommen sind. In dieser Beziehung würde es interessant sein, alte Münzen, welche nicht in der Erde vergraben waren, zu untersuchen. Jedenfalls spricht auch diese Erscheinung dafür, dafs die beiden Salzbilder, Chlor und Brom, stets in Gemeinschaft vorkommen.

*) L'Institut No. 587. 1845.

**) Es ist bemerkenswerth, dafs Cantu Brom und Jod auch sehr häufig in Organismen fand, welche in fliefsenden und stagnirenden Wassern, und in Gegenden, weit entfernt vom Meere, leben. Sie kommen in denselben Verbindungen wie Chlor vor, mit dem sie fast immer gemeinschaftlich erscheinen. L'Institut No. 611. 1845.

Untersuchungen dieser Art haben für die Geologie ein grofses Interesse. Wo durch die Analyse krystallinischer Gebirgsgesteine Stoffe, welche in äufserst geringen Quantitäten vorkommen, nicht mehr nachgewiesen werden können, kann die Untersuchung der aus ihnen kommenden Quellen ihre Gegenwart darthun. Wo auch diese Untersuchung kein Resultat giebt, kann die Analyse der an solchen Quellen wachsenden Pflanzen zum Ziele führen. Wenn solche Untersuchungen, welche freilich zur Aufstellung chemischer Formeln nicht führen, einen allgemeineren Eingang bei Chemikern finden: so wird noch mancher Stoff als Bestandtheil krystallinischer Gesteine nachgewiesen werden,

Digitized by Google

haltigen Salzsoolen in den *Andes* kommen, nach Boussingault *), aus den ältesten Gebirgsgesteinen, wie aus den neuesten Schichten, und er betrachtet sie als das Resultat der Auswaschung krystallinischer Gesteine, welche diese gigantischen Gebirge zusammensetzen. Auch in der Mutterlauge, welche von der Darstellung des *Carlsbader* Salzes übrig bleibt, fanden Apotheker Nentwich in *Carlsbad* und Pleischl sehr geringe Quantitäten Jod **).

Die Brom- und Jod-haltigen Soolquellen zu *Kreuznach* und *Münster am Stein* kommen aus dem rothen Porphyr. Wenn auch hieraus, nach S. 54, keineswegs folgt, dafs sie nur aus diesem Gebirgsgesteine ihre Bestandtheile ziehen können: so spricht doch dafür der Umstand, dafs ihnen Gyps, ein, allen im sedimentären Gebirge entspringenden Salzquellen, gemeinschaftlicher Bestandtheil gänzlich fehlt. Sollten daher diese Salzsoolen ihre Chlorüre, Bromüre und Jodüre nicht aus dem Porphyr ziehen: so müfste wenigstens das Salzlager im sedimentären Gebirge, welches ihnen den Salzgehalt lieferte, in seinem chemischen Gehalte ganz abweichend von allen bisher bekannt gewordenen sein. Ihr geringer Salzgehalt von nur ungefähr $\frac{3}{4}$ Proc. deutet übrigens bei weitem mehr auf einen Auslaugeprocefs im Porphyr, worin Schweitzer, (S. 466) die Gegenwart von Chlorüren nachgewiesen hat, als in salzführenden Schichten.

Brom scheint in den Mineralwassern meist als Brommagnesium und Jod als Jodnatrium vorzukommen.

---

wovon man bis jetzt keine Ahnung hat. Kann nachgewiesen werden, und wir hoffen, es wird uns im zweiten Bande gelingen, dafs die in Erzgängen sich findenden metallischen Substanzen Absätze aus Gewässern, welche einstens durch die Spalten geflossen sind, seien: so bleibt nur übrig, dem Orte des Ursprunges dieser Gewässer nachzuforschen, und es wird eine reiche Ernte von Stoffen sich darbieten, welche man bis jetzt in Vorrathskammern tief im Innern der Erde gesucht hat, und durch vulkanische Wirkungen theils als Sublimate, theils als lavaartig hervorgequollene Massen in den Spalten aufsteigen liefs.

*) Annal. de chim. et de phys. T. LIV. S. 163.

**) Journ. für pract. Chem. Bd. V. S. 40.

Digitized by Google

Kap. III.

Fluorüre.

In der folgenden Tafel sind die Fossilien, in welchen Fluor vorkommt, zusammengestellt *).

Fossilien	Vorkommen	nach Procent.	
Kaliglimmer, zweiaxiger	*Jefferson County* in *New-York*	3,3 Fluor (Maximum)	Meitzendorff
Magnesiaglimmer, einaxiger	*Miak* in *Sibirien* im Granit	2,1 Flufss. (Maximum)	H. Rose
Lithionglimmer	*Zinnwald*	8,53 Flufss.	C. Gmelin
	Juschakowa im *Ural* . .	10,44 „ (Maximum)	Rosales
Holmit Perlglimm.	*Warwick* in *New-York* in körnigem Kalk . .	0,9 Flufss.	Richardson
Chromglimmer	*Schwarzenstein* im *Zillerthal*	0,355 Fluor	Schaffhäutl
Amblygonit	S. S. 437 . , . . .	8,11 „	Rammelsb.
Fluorcerium, neutrales	*Broddbo* und *Finbo* bei *Fahlun*, im Granit eingewachsen	16,24 Flufss.	Berzelius

*) Die Angaben der Procente als Fluor oder als Flufssäure wurden beibehalten, wie sie in den Analysen angeführt sind.

Digitized by Google

Fossilien	Vorkommen	nach Procent.	
Fluorcerium, basisches	*Finbo*, im Feldspath eingewachsen in *Bastnäs*-Grube bei *Riddarhyttan*	10,85 Flufss. 4,95 Wasser	Berzelius
Yttrocerit Fluorcalcium mit Fluoryttrium u. Fluorcalcium	*Finbo* und *Broddbo* bei *Fahlun*, eingewachsen in Quarz oder Feldspath	25,25 Flufss.	Gahn u. Berzelius
Pyrochlor	*Miask* in *Sibirien* im Zirkon-Syenit	3,23 Fluor 1,16 Wasser	Wöhler u. Hermann
	Brevig und *Fredriksvärn* in *Norwegen* im Zirkon-Syenit	gleichf. Fluor 7,42 Wasser	Wöhler
Leucophan	*Lammön*, ein Felsen im Meere, unterhalb *Stokkön* in *Norwegen* im Syenit	6,17 Fluor	Erdmann
Parisit	*Mussothal* in *Neu-Granada* in Smaragdgruben . .	5,49 Fluor 2,38 Wasser	Bunsen
Aeschynit	*Sibirien* bei *Miask* mit Feldspath, Albit und Glimmer. Manchmal ist Zirkon in ihm eingewachsen	starke Spur. v. Flufss. 1,56 Wasser	Hartwall u. Hermann
Hornblende in mehreren Varietäten	*Pargas* in *Finnland* in Kalkbrüchen	1,5 Flufss. (Maximum)	v. Bonsdorff

Digitized by Google

Fossilien	Vorkommen	nach Procent.	
Wernerit Skapolith	im Granit, in körnigem Kalke und auf Magneteisen-Lagerstätten . .	Spur von Fluor	Harkort u. Breithaupt
Apatit	*Snarum* in *Norwegen* S. S. 467	1,25 Flufss.	G. Rose
Topas. Halb basisches Fluoraluminium mit 6 At. Thonerdedrittelsilicat.	Siehe unten	13,96 Fluor	
Pyknit Neutral. Fluoralumin. mit 3 At. Thonerdedrittelsilicat.	*Altenberg* und *Schlackenwalde* im *Erzgebirge*, eingewachsen in einem aus Quarz und Glimmer bestehenden Gestein der Zinnerz-Lagerstätten zu *Zinnwald* im *Erzgebirge*; in Greisen	14,91 Wasser	
Flufsspath Fluorcalc.	Siehe unten	47,73 Fluor	
Baryt-Flufsspath	*Derbyshire* im Kalkstein	23,15 Fluor	Smithson
Chondrod. Fluormagnesium mit Magnesiasilicat	In körnigem Kalke gelber aus *Nordamerika*	7,5 Fluor	Rammelsberg
	„ von *Pargas* . .	8,69 „	
	grauer „ „ . .	9,69 „	

Digitized by Google

Fossilien	Vorkommen	nach Procent.	
Kryolith Fluornatrium-Aluminium	*Arksut* in *Grönland* auf Lagern im Gneifs .	54 Fluor	Berzelius
Fahlunit braungrüner.	*Fahlun* in *Schweden*, eingewachsen im Chloritschiefer	0,16 Flufss.	Trolle-Wachtm.
		10 Wasser	
Auch im schwarzen		Spur von Fluor.	
Gigantolith	*Tammala* in *Finnland* im Gneifs	Spur v. Fluor	„
		6,0 Wasser	
Wagnerit Fluormagnesium mit phosphorsaurer Magnesia	*Höllengraben* bei *Werfen* in *Salzburg*, in Klüften eines sehr mürben thonschieferartigen Gesteins	9,36 Wasser	Fuchs u. Rammelsb.
Wavellit u. Kakoxen	Im Granit, auf Klüften im Thonschiefer, im Kieselschiefer, im Sandstein, auf Brauneisenstein, im Dolomit unter den Auswürflingen des *Vesuv's*	3,06 Fluor	Berzelius
		26,58 Wasser	
Apophyllit	In Blasenräumen von Mandelsteinen, Basalt, Phonolith, auf Klüften im Diorit, im körnigen Kalke, auf Magneteisen-Lagerstätten und auf		

Digitized by Google

Fossilien	Vorkommen	nach Procent.	
	Erzgängen im Thon- u. Grauwackenschiefer .	0,24-1,54 Fluor 16,2 Wasser	Berzelius u. Rammelsberg.
Karpholith	*Schlackenwalde* in *Böhmen* mit Flufsspath im Granit	1,47 Fluor 10,78 Wasser	Stromeyer
Cronstedtit	*Przibram* in *Böhmen* auf Gängen mit Kalkspath, Eisenspath, Brauneisenstein und Eisenkies .	Spur von Flufssäure 10,7 Wasser	Steinmann u. v. Kobell.

Die unten (S. 505) mitgetheilten Versuche zeigen, dafs kieselsaurer Kalk und ein alkalisches Fluorür (Fluorkalium, Fluornatrium u. s. w.) sich gegenseitig zersetzen. Findet sich daher in einem Kieselsäure-haltigen Fossile Kalium oder Natrium oder Lithium neben Calcium: so kann das Fluor nicht den alkalischen Metallen zugetheilt werden. Zersetzt sich ein solches Fossil im Mineralreiche, so kann es den Gewässern keine alkalischen Fluorüre und kein Kalksilicat liefern. Diese Bemerkungen schicken wir den folgenden Betrachtungen voraus.

Nach H. Rose *) sind die am besten characterisirten Glimmerarten, z. B. aus dem Granit, am reichsten an Fluor. Dasselbe kann nicht von beigemengtem Flufsspath, (weil die Analyse keinen Kalk nachweiset) und Topas herrühren. Nachstehende Varietäten sind die von ihm auf Fluor geprüften Glimmer-Varietäten nach abnehmendem Gehalte desselben aufgeführt: von *Broddbo*, von *Zinnwald*, von *Altenberg*, von *Mursinsk*, aus *Sibirien*, sämmtlich von grauer Farbe; von *Kimito*, von *Börstils Säcken* in *Roslagen* in *Schweden*, von *Utön*,

*) Schweigg. Journ. Bd. XXIX. S. 291.

Digitized by Google

sämmtlich goldgelb; von *Massachusets*, aus *Rufsland*, von *Pargas*, von *Sola*. Da dieser Stoff mit dem Eisengehalte des Glimmers zu- oder abnimmt (S. 438), so hält H. Rose für wahrscheinlich, dafs er darin mit Eisen verbunden sei. Nach einer anderen und wahrscheinlicheren Voraussetzung ist Fluor mit den Metallen der in den Glimmern vorkommenden Alkalien und zunächst mit dem Kalium verbunden. Kieselfluormetalle können nicht vorhanden sein, da der Glimmer durch Glühen nur einen sehr geringen Verlust erleidet. Ueberdiefs kann in einem Quellwasser, in welchem kohlensaures Natron vorhanden ist, nicht gleichzeitig Kieselfluornatrium existiren, weil letzteres durch ersteres in Fluornatrium und Kieselsäure zersetzt wird; es sei denn, beide befänden sich in solcher Verdünnung, dafs sie nicht auf einander wirken könnten.

Im Amblygonit haben wir Fluor und Phosphorsäure und die Basen: Thonerde, Lithion und Natron. Hier bleibt keine andere Annahme übrig, als dafs es mit dem einen oder anderen der Metalle dieser Basen verbunden sei. Rammelsberg theilt entsprechende Antheile Fluor diesen drei Metallen zu.

Hinsichtlich der Metalle, mit denen das Fluor im Fluorcerium und im Yttrocerit verbunden vorkommt, kann kein Zweifel sein; die Verbindungen sind schon in obigen Tafeln bezeichnet.

Da im Pyrochlor nicht weniger als 9 Metalle vorhanden sind, so kann man nicht entscheiden, mit welchem das Fluor verbunden ist. Calcium ist in gröfserer Menge vorhanden, als das Fluor sättigen kann; es ist daher nicht unwahrscheinlich, dafs in diesem Fossile Fluorcalcium vorkommt.

Im Leucophan sind 5 Metalle, unter denen Calcium in solcher Menge sich findet, dafs das Fluor gleichfalls damit verbunden vorkommen kann. Der chemischen Formel Erdmann's, welche das Fluor dem Natrium und die Kieselsäure dem Kalke zutheilt, können wir, unserer obigen Bemerkungen zu Folge, nicht beistimmen. Im Parisit kann das Fluor ebenfalls mit Calcium verbunden angenommen werden.

Im Aeschynit, in den Hornblende-Varietäten, im Wernerit, im Apatit finden wir gleichfalls so viel Calcium, dafs wir die Verbindung des Fluors mit demselben annehmen können.

Digitized by Google

Das Fluor im Wavellit theilt Berzelius mit Wahrscheinlichkeit dem Aluminium zu.

Der Fluorgehalt des Apophyllits scheint, nach den Untersuchungen von Rammelsberg, nicht constant zu sein. Die Frage, in welcher Verbindung sich das Fluor im Fossile befinde, beantwortet er dahin, dafs das bei der Analyse erhaltene Fluorsilicat schwerlich existiren werde, sondern blofs ein Product der Analyse sei. Die geringe Menge Fluor (1 At. gegen 15 At. Kieselsäure) läfst hier, wie in manchen anderen Fluor-haltigen Silicaten, die Vorstellung nicht zu, dafs ein Fluorür (oder Doppelfluorür) mit einem Silicate (oder Doppelsilicate) in bestimmten Verhältnissen verbunden sei. Er stellt es blofs als eine Hypothese hin, der Apophyllit sei ein Doppelsilicat von Kalk und Kali, in welchem ein Theil des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist, so dafs das Fossil ein Doppelsalz von Kieselfluorcalcium und Kieselfluorkalium enthalte.

Der Apophyllit, ein wasserhaltiger Zeolith, dürfte wohl selbst von den Ultraplutonisten für eine Bildung auf nassem Wege gehalten werden. Sein Vorkommen in Blasenräumen und auf Klüften läfst eine andere Bildungsweise durchaus nicht zu. Aus Gewässern, die ein Kali- und Kalksilicat enthielten, setzte er sich ab. Da, wie wir sehen werden, Fluor in Gewässern sehr häufig vorkommt, obgleich gewifs nur in aufserordentlich geringen Quantitäten: so konnte es, zufälliger Weise, auch in jenen Gewässern enthalten sein. In diesem Falle würde das Fluor kein wesentlicher Bestandtheil im Apophyllit sein und es könnte daher auch Fluor-freie Apophyllite geben. Ist jenes Fluorür etwa Fluorkalium, so wird sich, wegen des gleichzeitig vorhandenen Kalksilicats, wenn ein Absatz erfolgt, nichts anderes als Fluorcalcium aus den Gewässern niederschlagen. Ist Fluor ein wesentlicher Bestandtheil des Apophyllits, so deutet diefs entweder auf einen Zersetzungprocefs eines Fluor-haltigen Fossils, welches den Gewässern die zur Bildung jenes Zeoliths erforderlichen Bestandtheile lieferte, oder auf die Zersetzung eines Fluor-freien Fossils durch Gewässer, welche entweder schon gebildetes Fluorcalcium oder ein alkalisches Fluorür enthielten. Nehmen wir z. B. an, es kommen Gewässer, die Fluorkalium enthalten, mit einem Fossile, welches ein Kalksilicat in seiner Mischung hat, in Berührung: so bil-

Digitized by Google

den sich durch gegenseitige Zersetzung Fluorcalcium und Kalisilicat, welche, wenn wir eine sehr verdünnte Auflösung voraussetzen, von den Gewässern fortgeführt werden. Nach Berzelius's Analyse enthält der Apophyllit von *Utö* 1,54 Proc. Fluor, die, wenn sie mit Kalium verbunden waren, nach der Zersetzung des Fluorkalium 3,88 Proc. Kali lieferten, während die Analyse 5,27 Proc. giebt. Nach Rammelsberg's Analyse enthält der Apophyllit von *Andreasberg* 1,28 Proc. Fluor, welche, wenn sie mit Kalium verbunden waren, nach der Zersetzung des Fluorkalium 3,23 Kali gaben, während die Analyse 4,9 Proc. liefert. In beiden Fällen giebt also die Analyse mehr Kali, als die Zersetzung des Fluorkalium liefern konnte; ein Theil des Kali war daher an Kieselsäure gebunden. Noch mehr ist dieſs bei den anderen Apophylliten der Fall, wo das Fluor ein noch viel kleinerer Bruchtheil vom Kali ist. Wenn nun zur Bildung aller Apophyllite Kalisilicat erforderlich war, so kann das in seinem Gehalte veränderliche Fluor nicht eine wesentliche, sondern nur eine coordinirte Rolle gespielt haben. Jeden Falls kann aber das Fluor in diesen Fossilien nur an Calcium gebunden gedacht werden; denn Fluorkalium und Kalksilicat können nicht neben einander bestehen, ohne sich gegenseitig zu zersetzen.

Im Karpholith und Cronstedtit, so wie überhaupt in allen Fossilien, in denen geringe Mengen oder nur Spuren von Fluor vorhanden sind, fehlen die Anhaltepuncte, die Metalle mit Wahrscheinlichkeit zu bezeichnen, an welche das Fluor gebunden ist.

Die vorbenannten drei Zeolithe, Apophyllit, Karpholith und Cronstedtit, zu denen man füglich auch den Fahlunit, Gigantolith und Wavellit zählen kann, bieten übrigens treffende Beispiele dar, wie Fluor-haltige Fossilien durch Infiltration sich bilden können.

Fassen wir zusammen, was wir mit Bestimmtheit von den Fluor-Verbindungen in den Mineralien wissen: so reduciren sich dieselben auf die Metalle der Alkalien, auf Calcium, Magnesium, Aluminium, Cerium und Yttrium.

Aus Gründen, welche nachher einleuchtend werden dürften, sind es wohl nur die Glimmer- und Hornblende-Varietäten, der Amblygomit, das Fluorcalcium in zusammengesetzten Fossi-

Digitized by Google

lien, der Yttrocerit, der Pyrochlor, der Leucophan, der Parisit, der Aeschynit, der Wernerit, welche wir zu den primären Fluor-Verbindungen, d. h. zu denjenigen zählen können, welche mit den übrigen Gemengtheilen in den krystallinischen Gesteinen, worin sie vorkommen, eine gleichzeitige Bildung haben. Selbst aber unter diesen Fossilien sind einige, welche, wenn sie auch nicht auf nassem Wege entstanden, mithin primäre Bildungen sein sollten, doch möglicher Weise mit ihrem Hydratwasser Fluorüre aufgenommen haben können. Dahin gehören der Aeschynit und der Parisit, wovon der letztere, seines 23,5 Proc. betragenden Gehaltes an Kohlensäure wegen, um so mehr das Gepräge eines im hohen Grade umgewandelten Fossils trägt. Ebenso möchte man geneigt sein, das basische Fluorcerium mit seinen 4,95 Proc. Wasser für ein, theilweise auf nassem Wege zersetztes, neutrales Fluorcerium zu halten. Endlich zeigt auch der Pyrochlor, wovon sich die Species von *Brevig* in *Norwegen* durch ihren wesentlichen Wassergehalt (und durch den Gehalt an Uranoxyd) von der von *Miask* bestimmt unterscheidet, dafs Umwandlungsprocesse in diesem Fossile von Statten gehen *).

Abstrahiren wir übrigens von den acht letzteren, unter den oben angeführten Fluor-haltigen Fossilien, da sie theils sehr selten und blofs in gewissen Localitäten vorkommen, theils nur Spuren von Fluor enthalten: so bleiben uns als Hauptquelle für die secundären Fluor-haltigen Fossilien vorzugsweise nur die Glimmer- und Hornblende-Varietäten übrig.

Weiter unten werden wir Gründe beibringen, wonach das Fluor in denjenigen Hornblende-Varietäten, welche davon enthalten, nur ein Infiltrations-Product sein dürfte. Demnach bleiben nur die Glimmer-Arten übrig, welche als Hauptquelle

*) Wöhler (Pogg. Annal. Bd. XLVIII. S. 90) erwartet von künftigen Analysen die Entscheidung, ob die Species von *Brevig* mit der von *Fredrickswärn* identisch ist, oder ob sie eine dritte, besondere Varietät ausmacht. Jeden Falls scheint die Analyse, in Uebereinstimmung mit der Krystallform, für alle drei Arten dieselbe allgemeine Zusammensetzungsweise anzudeuten. In diesem Falle ist es sehr wahrscheinlich, dafs dieses Fossil einer Umwandlung fähig ist, welche, wie in vielen Fällen, durch Aufnahme von Wasser beginnt, und womit neue Stoffe hinzutreten und vorhandene fortgeführt werden.

Digitized by Google

des Fluors zu betrachten wären. Bei der so allgemeinen Verbreitung derselben in den krystallinischen Gesteinen, ja noch in vielen sedimentären Formationen, kann es nicht fehlen, diese Quelle bei weitem mehr, als hinreichend zur Bildung secundärer Fluor-haltiger Fossilien in verschiedenen, theils krystallinischen, theils sedimentären Gebirgsgesteinen zu betrachten. Die schwierige Zersetzbarkeit des Glimmers entspricht sehr wohl dem im Allgemeinen in geringen Massenverhältnissen vorkommenden Fluor-Verbindungen; denn wenn wir auch die in gröfster Menge sich findende Fluor-Verbindung, das Fluorcalcium, in das Auge fassen: so verschwinden doch selbst die mächtigsten Flufsspath-Gänge gegen den in so grofsen Massen auftretenden Glimmer.

Der Fahlunit und Gigantolith veranlafst uns noch zu einigen damit in Beziehung stehenden Bemerkungen. Beide zeigen nur Spuren von Fluor. Ihr bedeutender Wassergehalt redet der Ansicht das Wort, dafs mit dem aufgenommenen Wasser diese Spuren aufgenommen worden seien; der sie begleitende Glimmer würde das Material dazu geliefert haben.

Haidinger *) betrachtet den Cordierit als den Anfangspunct einer ganzen Reihe von Uebergängen, welche mit dem Glimmer als Endpunct schliefst. Fahlunit, Gigantolith, Chlorophyllit, Bonsdorfit, Pinit u. s. w., sind, nach ihm, die Reste des Cordierits im pseudomorphen Zustande. Abgesehen von den übrigen materiellen Veränderungen, welche der Cordierit erleiden müfste, um zu Glimmer zu werden, haben wir hier blofs die Aufnahme von Fluor im Auge. In keiner der schon so oft analysirten Cordierit-Varietäten hat man Spuren von Fluor gefunden; im Fahlunit und Gigantolith zeigen sie sich dagegen. Diese sind aber auch die einzigen unter den eben genannten und unter noch anderen Fossilien, welche Fluor enthalten. Sehr bemerkenswerth in dieser Beziehung ist, dafs sich, nach Haidinger, in dem Hof-Mineralien-Cabinet zu *Wien* die mannichfaltigen Gigantolith-Varietäten als verbindende Glieder an die Pinite, Fahlunite (und Chlorphyllite) anschliefsen: sie sind häufig mit Glimmerblättchen nicht nur auf

*) Abhandlungen der kön. böhmischen Ges. der Wissens. V. Folge Bd. IV.

Digitized by Google

der Endfläche, sondern auch auf den verschiedenen Säulenflächen stellenweise überkleidet. Krystallographie und Chemie gehen hier Hand in Hand. Auf der anderen Seite aber mufs es auffallen, dafs der Pinit, dessen Umwandlung in Glimmer eine so frequente Erscheinung ist, kein Fluor enthält. C. Gmelin fand es wenigstens nicht. Zwischen der Zusammensetzung des Pinits und des Glimmers scheint eine grofse Aehnlichkeit vorhanden zu sein. Sollte vielleicht nur noch durch die Aufnahme eines Fluorürs die Umwandlung vollendet werden? — Oder sollte der aus dem Pinit entstandene Glimmer kein Fluor enthalten? Auf diese so sehr interessanten Verhältnisse werden wir später wieder zurückkommen.

Wir haben (S. 467) gesehen, dafs die Apatite sehr veränderliche Quantitäten von Salzsäure enthalten. In denen von *Ehrenfriedersdorf* und vom *Gotthardt* sind sie fast unmerklich; wogegen hier die Flufssäure in gröfster Menge vorhanden ist. G. Rose *) zeigte, dafs die Apatite entweder Verbindungen von 1 At. Chlorcalcium und 3 At. basisch phosphorsauren Kalk, oder von 1 At. Fluorcalcium mit ebenso viel phosphorsaurem Kalk, oder Gemenge von beiden seien. Darnach beständen:

die ersteren (Chlorapatite)		die letzteren (Fluorapatite)	
aus Chlorcalcium .	10,62	aus Fluorcalcium .	7,69
bas. phosphors. Kalk	89,38	bas. phosphors. Kalk	92,31
	100,00		100,00

So bestände z. B. der Apatit von *Snarum* aus:

Chlorapatit . . .	40,3
Fluorapatit . . .	59,7
	100,0

Bei Betrachtung der phosphorsauren Salze werden wir untersuchen, ob wir den Apatit zu den primären oder secundären Fossilien zu zählen haben. Wie dieſs aber auch sein mag; da aus dem Vorhergehenden sich ergiebt, dafs Fluor

*) Poggend. Annal. Bd. IX. S. 195. Vergl. Rammelsberg in dessen Handwörterb. zweites Suppl. S. 16.

Digitized by Google

kein beständiger Bestandtheil des Apatits ist: so könnte, selbst wenn letzterer ein primäres Fossil sein sollte, das Fluorcalcium in den Fluorapatiten möglicher, ja wahrscheinlicher Weise blofs ein Infiltrations-Product sein.

Da der Flufsspath diejenige Fluor-Verbindung ist, die am frequentesten in der Natur vorkommt, und in welcher das Fluor in den gröfsten Massen auftritt: so möchte man geneigt sein, sie für eine primäre, ja für diejenige zu halten, aus welcher die übrigen hervorgegangen sind. Das Vorkommen des Flufsspaths ist aber nicht von der Art, dafs man es für ein primäres halten könnte. Wir finden ihn in Drusenräumen, auf Erz- und anderen Gängen im Granit, Gneifs, Glimmerschiefer, Porphyr, Diorit und Dioritporphyr, so wie in Blasenräumen von Mandelstein, und eingewachsen in körnigem Kalke (zu *Wunsiedel* im *Fichtelgebirge* an der Grenze des Gneifses). In Erzgängen bildet er nicht selten einen grofsen Theil der Gangmasse. Auch in sedimentären Gebirgsgesteinen kommt Flufsspath vor. So auf Erzgängen im Thonschiefer, in Drusenräumen von buntem Sandstein, im Bergkalk, im Grobkalk, in einer Sandstein-Breccie und im Gyps mit Schwefel. Alle diese Fundorte, seine Begleitung von Fossilien (z. B. Brauneisenstein) und von Substanzen (Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff *)), die durch Hitze nicht nur nicht gebildet, son-

---

*) Nach Schaffhäutl (Annal. der Chem. u. Pharmacie Bd. LXVI. S. 344) enthält der violblaue Flufsspath von *Welsendorf* in der *Oberpfalz* 0,00584 Proc. Wasserstoff, 0,0365 Proc. Kohlenstoff, 0,02073 Proc. Stickstoff und 0,08692 Proc. chlorige Säure. (?) Diese Beimengungen lassen auf organische Ueberreste schliefsen, welche die Gewässer mit dem Flufsspath abgesetzt haben. Von ihnen rührt ohne Zweifel der unangenehme Geruch her, den dieso und einige andere Flufsspathe beim Reiben und Schlagen entwikkeln, und daher die Namen Stinkflufs, hepatischer Flufs, erhalten haben. Vielleicht sind solche organische Ueberreste auch zum Theil die Ursache der so mannichfaltigen Färbungen, welche dieses Fossil zeigt. In Begleitung mit Eisenglimmer und Granat soll dieser Flufsspath oft mit Flufserde (wahrscheinlich zerstörtem Flufsspath) bedeckt, im Granit vorkommen (G. Leonh. Handwörterb. S. 221). Wenn damit nicht ein Vorkommen in Drusenräumen von Granit gemeint ist, so würde diefs unter anderen ei-

Digitized by Google

dern sogar zerstört werden, sein Vorkommen als Versteinerungsmittel, alles deutet entschieden auf eine secundäre Bildung auf nassem Wege. Hier und da wird zwar angeführt, dafs er im Gebirgsgesteine selbst vorkomme, wie zu *Laurvig* und *Friedrichswärn* in *Norwegen* im Zirkon-Syenit, am *Ural* im Diorit-Porphyr, im *Ilmen*-Gebirge im Miascit, zu *Beverly* in den *Vereinigten Staaten* im Syenit, zu *Fariolo* und *Baveno* in der *Lombardei* im Granit *); allein in den Angaben der Finder wird häufig das Vorkommen in Drusenräumen und auf Klüften mit dem im Gebirgsgesteine verwechselt, so dafs daraus nicht auf seine gleichzeitige Bildung mit den Gemengtheilen der krystallinischen Gesteine geschlossen werden kann. Für die Möglichkeit seiner Bildung auf feuerflüssigem Wege scheint entschieden zu sprechen, dafs er in den Auswürflingen älterer Eruptionen des *Vesuv's* mit Idokras, Hornblende, Augit, Glimmer und Nephelin, auch mit Sodalith verwachsen, vorkommt; allein berücksichtigt man, dafs unter diesen Fossilien Fluorhaltige (Glimmer, Hornblende) sich befinden, und dafs er in sehr kleinen Krystallen erscheint: so kann man gegen die Möglichkeit, dafs er auch in diesen Auswürflingen eine spätere, secundäre Bildung, auf Kosten zersetzten Glimmers u. s. w. sei, nichts erinnern.

Das Vorkommen des Flufsspaths in Drusenräumen und Gängen krystallinischer Gesteine, welche Glimmer und Hornblende als wesentliche Gemengtheile enthalten, zeigt eine unverkennbare Beziehung zum Fluorgehalte dieser Fossilien. Diese Beziehung tritt noch auffallender darin hervor, dafs in Drusenräumen augitischer Gesteine (Basalt) und der Trachyte kein Flufsspath gefunden wird; denn im Augit weiset keine einzige Analyse auch nur eine Spur von Fluor **) nach. Nur

---

nen Beweis darbieten, dafs auch im Granit neue Bildungen auf nassem Wege stattfinden, indem dieselben Gewässer, welche den Flufsspath zuführen, andere Gemengtheile des Gesteins durch Austausch wegführen; denn man wird doch nicht annehmen wollen, dafs ein Fossil, welches organische Ueberreste enthält, eine Bildung auf feuerflüssigem Wege sei? —

*) G. Leonhard a. a. O. S. 218 ff.

**) Es ist übrigens noch näher zu untersuchen, von welcher Natur

Digitized by Google

auf Erzgängen im Dolerit zu *Bolanos* in *Mexico* soll Flufsspath mit Quarz und Kalkspath die Gangart bilden *). In wie fern hier eine Ausnahme von der Regel stattfindet, ob dieses Gestein ein wahrer Dolerit ist, oder ob es Hornblende und Glimmer, welche Fluor enthalten, einschliefst, müssen wir dahin gestellt sein lassen. Finden wir auf der andern Seite häufig im Trachyt und manchmal im Basalt Hornblende, so scheint diese wenig oder gar kein Fluor zu enthalten. Die von Bonsdorff analysirte basaltische Hornblende vom *Vogelsberg* in der *Wetterau* liefs nur eine Spur davon wahrnehmen.

Was endlich das oben angeführte Vorkommen des Flufsspaths auf Gängen und in Drusenräumen sedimentärer Gebirgsgesteine betrifft: so läfst diefs schliefsen, dafs letztere von solchen zerstörten krystallinischen Gebirgsarten herrühren, welche Ueberreste Fluor-haltiger Fossilien enthielten.

So führt uns denn alles auf die sichere Vermuthung, dafs bei weitem der meiste, wenn nicht aller Flufsspath von zersetzten Fluor-haltigen Gesteinen herrühre, und dafs die Gewässer diese Fluor-Verbindung in die Gänge und in die Drusenräume geführt haben.

Das Vorkommen verschiedener Fossilien, wie Quarz, Chalcedon, Hornstein, Brauneisenstein, Psilomelan u. s. w. in Krystallformen von Flufsspath und seine Gegenwart in Mineralquellen liefern Beweise von der wirklichen Fortführung durch Gewässer. Was jene Fossilien in Pseudomorphosen nach Flufsspath betrifft, so kann ihre Entstehung auf nassem Wege nicht im mindesten bezweifelt werden; die Gewässer aber, welche sie zuführten, mufsten natürlich das Fluorcalcium fortführen **).

Berzelius ***) war es, der zuerst Flufsspath im

---

das saure Wasser ist, welches der Hedenbergit, der dunkelgrüne Augit und der dunkelrothe Malakolith beim Erhitzen geben.

*) G. Leonhard a. a. O. S. 222.

**) W. Phillips (Mineralogy 1823. p. 7) erwähnt einer Stufe, welche sich in der Sammlung der philosophischen Societät in *Truro* befindet und aus hohlen cubischen Krystallen besteht, die aus kleinen Krystallen von Quarz zusammengesetzt und beinahe ganz mit Wasser gefüllt sind.

***) Gilbert's Annal. Bd. LXXIV. S. 135 u. 138.

Digitized by Google

Carlsbader Sprudelwasser und in den Sprudelsteinen auffand. In anderen, S. 445 schon angeführten, *böhmischen* Mineralwassern, wurde seine Gegenwart gleichfalls nachgewiesen, und aufserdem fand man ihn seitdem in mehreren Mineralquellen anderer Länder. Bemerkenswerth ist es, dafs ich in keiner unter den Mineralquellen der *Laacher-See*-Gruppe entschiedene Reactionen auf Flufssäure wahrnahm. Wahrscheinlich hängt diefs damit zusammen, dafs Fluor augitischen Gesteinen fremd ist.

Desto interessanter ist die in der jüngsten Zeit gemachte Entdeckung von der Gegenwart dieses Stoffs in gewöhnlichem Wasser. Middleton*) fand ihn in gröfserer und geringerer Menge in folgenden Substanzen: 1) in dem Absatze einer Wasser-Leitungs-Röhre einer Kohlengrube; 2) in einem Stalactiten aus dem alten rothen Sandsteine, welcher ungefähr 8 Proc. Fluorcalcium enthielt; 3) in dem Absatze einer hölzernen Wasser-Leitungs-Röhre aus einem Gebäude; 4) in dem Absatze eines blofs für siedendes Wasser gebrauchten Kessels; 5) in einem Gangstücke von Barytspath aus dem oben erwähnten alten rothen Sandsteine; 6) in einem fossilen Holze aus *Aegypten*, versteinert durch Infiltration von kohlensaurem Kalk; 7) in einem fossilen Holze aus *Aegypten*, versteinert durch Infiltration von Kieselsäure; in letzterem nur eine geringe Spur.

Längst ist es bekannt, dafs fossile Knochen mehr Fluorcalcium, als nicht fossile enthalten. Middleton fand, dafs Fluor nicht blofs auf die Knochen der Säugethiere beschränkt ist, sondern auch in denen der Vögel und Reptilien, so wie in den Schalen der Mollusken vorkommt. Letzteres betrachtet er, mit Recht, als einen entschiedenen Beweis, dafs Fluor eben so allgemein verbreitet ist, wie Wasser.

*) Edinb. new philos. Journ. July to Octob. 1844. p. 285. Daubeny (on the Occurence of Fluorine in recent as well in fossil Bones. Idem p. 288), welcher gleichfalls in den fossilen Knochen mehr Fluor, als in den neuern fand, meint, dafs diese Differenz die Folge der vollkommenen Zerstörung der organischen Materie in den fossilen Knochen sein möchte, indem das Fluor um so schwieriger abzuscheiden ist, je mehr organische Materie vorhanden ist.

Digitized by Google

Die Analyse der fossilen Knochen verschiedener Thiere, (Pferd, Kameel u. s. w.) aus den *Sewalic Hills* lieferte 10,65 bis 11,68 Proc. Fluorcalcium. In einem griechischen Schädel von ungefähr 2000 Jahr Alter, fanden sich 5,04 und in dem Schädel einer ägyptischen Mumie 6,01 Proc. Fluorcalcium; dagegen in einem Schädel aus dem Wrack des *Royal George* nur 1,86, und in einem neueren Schädel 1,99 Proc. Fluorcalcium.

Die gröfsere Menge Fluor in den fossilen, als in den nicht fossilen Knochen kann nur darin ihren Grund haben, dafs die Knochen um so mehr davon enthalten, je länger sie der Infiltration ausgesetzt waren.

An diese Versuche schliefsen sich neuere von Dr. G. Wilson an*). Derselbe fand, dafs durch einen Strom von Kohlensäuregas, geleitet in Wasser, in welchem fein gepulverter Flufsspath suspendirt war, so viel davon aufgelöst wurde, dafs oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag gab, und nach dem Abdampfen ein Rückstand blieb, aus welchem Schwefelsäure Flufssäure entwickelte. Da er indefs bemerkte, dafs lange nachher, als alles Gas durch Erhitzen der Flüssigkeit verflüchtigt worden war, letztere doch noch klar blieb: so überzeugte er sich von der Auflöslichkeit des Fluorcalcium in reinem Wasser. Weitere Versuche ergaben, dafs heifses Wasser mehr, als kaltes auflöst.

Die wässerige Lösung des Flufsspaths gab mit Barytsalzen einen Niederschlag, der eine bedeutende Menge Salzsäure oder Salpetersäure zur Auflösung forderte. Hieraus ergiebt sich die Schwierigkeit, aufgelöste Fluorüre von schwefelsauren Salzen zu unterscheiden, weshalb bei der Analyse von Mineralwassern erstere oft mit letzteren verwechselt worden sein mögen. Das gewöhnliche Verfahren, Fluor bei seiner Bestimmung in Fluorcalcium umzuwandeln, kann, seiner Löslichkeit wegen, keine genauen Resultate geben. Da Fluorbaryum viel schwieriger löslich ist, als Fluorcalcium, so ist die Umwandlung des Fluors in jene Verbindung vorzuziehen.

Wilson fand in einem Brunnenwasser zu *Edinburgh* und eben so im Meerwasser Fluor. In der Mutterlauge der

*) Ebend. 1846. April to July p. 205.

Digitized by Google

Salzpfannen, worin Wasser aus dem *Firth of Forth* abgedampft wird, war es in einer sehr merklichen Menge vorhanden. So finden sich also alle vier Salzbilder, Chlor, Brom, Jod und Fluor im Meerwasser *).

Um das Auflösungsmittel des Fluorcalciums in den Thermalwassern von *Carlsbad* kennen zu lernen, brachte Berzelius frisch bereitetes und noch nasses Fluorcalcium in Wasser, welches er mit Kohlensäuregas schwängerte. Die klar gewordene Flüssigkeit wurde filtrirt und darauf bis zum Kochen erhitzt. Beim Entweichen der Kohlensäure schied sich eine ganz unbedeutende Spur von Fluorcalcium ab. Er brachte hierauf in eine andere Menge Wassers kohlensaures Natron und Fluorcalcium, und sättigte die Mischung mit Kohlensäuregas. Diese Auflösung trübte sich bedeutend beim Kochen und setzte Fluorcalcium ab. Berzelius schliefst hieraus, dafs das Natron-Bicarbonat das eigentliche Auflösungsmittel des Flufsspaths im *Carlsbader* Wasser sei. Da er die Flufssäure in den Bestandtheilen des Wassers gefunden hatte, welche nach dem Abdampfen unauflöslich sind: so glaubte er auch unter den auflöslichen nach ihr suchen zu müssen. Er sättigte daher das Alkali in diesen mit Essigsäure, verjagte die Kohlensäure durch Kochen, und gofs alsdann Kalkwasser in grofsem Ueberschusse hinzu; die Flüssigkeit blieb jedoch selbst nach Verlauf von Wochen vollkommen klar. Es konnte mithin kein Fluornatrium vorhanden gewesen sein.

Die sehr geringe Menge Flufsspath im *Carlsbader* Wasser bestimmte Berzelius durch die Analyse der Sprudelsteine, welche es absetzt, und worin das Fluor nicht mit Kiesel, sondern blofs mit Calcium vereinigt war. In einigen Sprudelsteinen fand er jedoch Kieselfluornatrium. Da der kohlensaure Kalk und das Fluorcalcium im Kohlensäuregase aufgelöst sich befinden, so müssen, beim Entweichen dieses Auflösungsmittels, beide zugleich niederfallen. Berzelius glaubte

*) Wilson bestätigte auch Will's Entdeckung des Fluors in Pflanzen. In Folge des von Berzelius nachgewiesenen Vorkommens desselben in der Secretion der Nieren, fand er es auch im Blut und in der Milch. Auch dieses Vorkommen zeigt, dafs Fluor ein sehr allgemein verbreiteter Stoff sein müsse.

daher vermuthen zu können, dafs die genannten Verbindungen in dem Sprudelsteine in derselben relativen Menge, wie in dem Wasser selbst enthalten sein werden. Auf diese Weise fand er, dafs der Sprudel $\frac{1}{312\frac{1}{500}}$ Flufsspath enthalte *). Dampft man eine gröfsere Menge Sprudelwasser zur Trockne ab, so kann man aus dem Rückstande durch Schwefelsäure keine Flufssäure ausscheiden, weil darin so viel Kieselsäure sich findet, dafs das Fluor als Kieselfluorgas fortgeht. Es findet also ein wesentlicher Unterschied zwischen den Sprudelsteinen und den Rückständen statt, die durch Abdampfen des Sprudelwassers erhalten werden: jene enthalten nur die in Kohlensäure gelösten Stoffe, kohlensauren Kalk und Fluorcalcium mit mehr oder weniger Eisenoxydhydrat, diese aber aufserdem alle übrigen unlöslichen Bestandtheile, und darunter namentlich Kieselsäure. Da in den Sprudelsteinen keine Kieselsäure enthalten ist, welche sich mit dem Flufsspath absetzt, so beweiset diefs zugleich, dafs das *Carlsbader* Wasser kein Kieselfluorcalcium enthalten könne. Durch besondere Versuche überzeugte sich noch Berzelius, dafs beim Entweichen der Kohlensäure nur jene Bestandtheile der Sprudelsteine herauskrystallisiren, die Magnesia und die Kieselsäure aber erst beim Abdampfen des Wassers sich absetzen.

Man sieht hieraus, wie sich aus demselben Wasser, an verschiedenen Puncten seines Laufes, ganz verschiedene Sedimente absetzen können.

Aus den Versuchen von Berzelius erklärt sich auch, warum im Mineralreiche kein Kieselfluorcalcium vorkommt, obgleich Kiesel und Fluor so grofse Verwandtschaft zu einander haben; denn Wasser kann Flufsspath und Kieselsäure gleichzeitig enthalten, und doch setzt sich aus ihm kein Kie-

*) Nach Gilbert (a. a. O. S. 200) beträgt das jährlich aus den sämmtlichen heifsen Quellen *Carlsbad's* hervorkommende Glaubersalz gegen 200000 Zentner. Da nun, nach Berzelius, die Menge dieses Salzes zu der des Flufsspaths sich verhält, wie 2,58713 : 0,0032, so beträgt die Menge des jährlich sich absetzenden Flufsspaths 247 Zentner. Fliefsen nun Tausende von Jahren solche Wasser durch eine Spalte, so kann leicht so viel Flufsspath abgesetzt werden, als wir in Gängen finden.

Digitized by Google

selfluorcalcium, sondern reines Fluorcalcium ab. Es kann daher auch die in Gewässern aufgelöste Kieselsäure Fluorcalcium verdrängen, wie die Pseudomorphosen kieseliger Fossilien in Formen nach Flufsspath nachweisen, oder es kann sich Quarz auf Flufsspath oder umgekehrt dieser auf jenen absetzen, wie man diefs so häufig findet.

Fluorcalcium wird nicht von Kali- oder Natronhydrat, weder auf nassem, noch auf trocknem Wege, dagegen leicht von kohlensauren Alkalien auf trocknem Wege zersetzt.

Nach Berthier *) erhält man durch Zusammenschmelzen von Flufsspath und kohlensaurem Kali oder Natron, selbst wenn die letzteren in einer zu seiner Zersetzung unzureichenden Menge angewandt werden, leicht schmelzbare Verbindungen. Behandelt man sie mit Wasser, so löset dieses Fluorkalium und kohlensaures Kali auf. Die Rückstände enthalten stets Fluorcalcium, welches der zerlegenden Wirkung des kohlensauren Alkali widerstand.

Dieselbe Zersetzung findet, nach meinen Versuchen, auch auf nassem Wege, theilweise, statt. Ich habe 14,56 Gr. fein zerriebenen, aber nicht geschlämmten Flufsspath mit 3315 Gr. Wasser übergossen, das 41,5 Gr. einfach kohlensaures Kali aufgelöst enthielt, eine Stunde lang gekocht und hierauf die Flüssigkeit in der Siedhitze filtrirt. Nach dem Erkalten trübte sich die filtrirte Flüssigkeit etwas, und wurde daher nochmals filtrirt. Ein Theil derselben, mit Essigsäure neutralisirt, gab mit Kalkwasser einen reichlichen weifsen Niederschlag. Es war daher Flufsspath zersetzt und Fluorkalium gebildet worden. Das beim ersten Filtriren auf dem Filtrum gesammelte weifse Pulver löste sich zum Theil unter Aufbrausen in Salzsäure auf, woraus sich die Gegenwart des kohlensauren Kalks ergab. Der rückständige unzersetzte Flufsspath betrug 10,08 Gr. Als aber die salzsaure Auflösung mit Ammoniak neutralisirt wurde, entstand ein weifser Niederschlag, der 1,44 Gr. betrug und mit Schwefelsäure, bei gelinder Hitze behandelt, Glas ätzte. Die Salzsäure hatte daher nebst dem kohlensauren Kalke etwas Flufsspath aufgelöst **). Von den an-

*) Annal. de chim. et de phys. T. XXXVIII. p. 246.

**) Der Flufsspath wird übrigens nicht als solcher, sondern mit Zer-

Digitized by Google

gewandten 14,56 Gr. Flufsspath sind demnach durch das kohlensaure Kali 3,04 Gr. oder 20,9 Proc. zersetzt worden.

Dieser Versuch wurde mit einer Auflösung von einfach kohlensaurem Kali wiederholt, die nur $\frac{1}{1179}$ von diesem Salze, also noch weniger enthielt, als *Carlsbad's* Sprudel kohlensaures Natron, nämlich $\frac{1}{791}$, aufgelöst enthält.

Jene Auflösung wurde 1 Stunde lang über 27,12 Gran Flufsspath gekocht, und der ausgewaschene Rückstand mit Essigsäure behandelt, wobei er etwas brauste und sich auf 24,79 Gr. verminderte. Es waren also 2,15 Gr. oder 7,9 Proc. zersetzt worden. Die abfiltrirte essigsaure Auflösung mit Ammoniak neutralisirt, gab einige weifse Flocken. Ob dieselben Fluorcalcium waren, das von der Essigsäure aufgelöst worden, habe ich nicht näher untersucht. Jeden Falls wirkt die Essigsäure nicht merklich auflösend auf Flufsspath.

Ein dritter Versuch wurde mit derselben Kalicarbonat-

---

setzung aufgelöst. Dieſs geht daraus hervor, daſs künstlich dargestelltes Fluorcalcium (durch Fällung einer Lösung eines Kalksalzes durch Fluorkalium erhalten) wenn es in einem gläsernen Gefäſse mit Salzsäure übergossen wird, das Glas sehr bedeutend ätzt. Beim Zusetzen der Salzsäure erhält man zuerst eine nicht ganz klare Auflösung, die sich nach einigen Tagen scheinbar trübt. Die nähere Untersuchung zeigt aber, daſs diese Trübung von dem geätzten Glase herrührt.

Da wir berechtigt sind, Wirkungen, welche die Salzsäure in einem intensiven Grade hervorbringt, auch von der Kohlensäure, wenn gleich in einem viel schwächeren, manchmal kaum merklichen Grade, zu erwarten: so mag in dem oben (S. 494) beschriebenen Versuche von Berzelius das Fluorcalcium, welches sich in kohlensaurem Wasser aufgelöst hatte, dem kohlensaures Natron zugesetzt war, durch die gemeinschaftliche Wirkung dieses Carbonats und der freien Kohlensäure zersetzt worden sein.

Die Auflöslichkeit des Fluorcalcium in Salzsäure ist bei der Prüfung eines Wassers oder irgend einer Verbindung, in der man dieses Salz vermuthet, wohl zu berücksichtigen. Pearsann (l'Institut 1844. No. 568) bemerkt richtig, daſs die Gegenwart des Fluors in den Gewässern den Chemikern wahrscheinlich deſshalb entgangen ist, weil sie diese Auflöslichkeit nicht berücksichtigt haben. Nach ihm soll man den Flufsspath, nach dem Abdampfen seiner salzsauren Auflösung, in Krystallen erhalten.

Digitized by Google

Auflösung ($\frac{1}{1?9}$) angestellt; aber eine Stunde lang über 29,79 Gr. Flufsspath nur in einer Temperatur von $+60^{\circ}$, in der Wärme des *Carlsbader* Sprudels, erhalten. Als der ausgewaschene Rückstand mit Essigsäure behandelt wurde, zeigte sich kein Aufbrausen und er verminderte sich auf 24,14 Gr. Es waren also 5,65 Gr. oder 19 Proc. Flufsspath zersetzt worden. Ich versäumte es, durch weitere Versuche zu ermitteln, in welchem Verhältnisse die Zersetzung zur Temperatur, wobei dieselbe erfolgt, steht.

Aus diesen Versuchen ersieht man, dafs heifse Wasser, welche Kalicarbonat enthalten, wenn sie auf ihrem unterirdischen Laufe mit Flufsspath in Berührung kommen, denselben theilweise zersetzen, wobei kohlensaurer Kalk und Fluorkalium gebildet werden.

In dem ersten meiner Versuche löste sich in einem Wasser, welches $\frac{1}{8\,0}$ kohlensaures Kali enthielt, $\frac{1}{1\,0\,9\,0}$ Flufsspath auf. Diese Menge giebt, nach ihrer Zersetzung, $\frac{1}{8\,4\,4}$ kohlensauren Kalk, der sich im Wasser aufgelöst hatte. Da er nur als einfach kohlensaurer Kalk, nicht als doppelt kohlensaurer, aufgelöst sein konnte, so mufs eine so bedeutende Auflöslichkeit auffallen. Sie ist noch gröfser, als wir sie für das Bicarbonat gefunden haben (S. 379). Entweder ist der einfach kohlensaure Kalk in statu nascenti viel auflöslicher, als in seinem schon gebildeten Zustande, oder das Fluorkalium stellt mit ihm eine Doppelverbindung dar, welche viel auflöslicher, als der einfach kohlensaure Kalk für sich ist. Für das erstere spricht der vierte Versuch auf S. 378, wonach kohlensaures Wasser mehr als zweimal so viel präcipitirten kohlensauren Kalk, wie gewöhnlichen, auflösen kann. Wie dem aber auch sei, so viel stellt sich heraus, dafs der kohlensaure Kalk, welcher sich bilden würde, wenn Gewässer, kohlensaure Alkalien enthaltend, auf ihrem Laufe mit Flufsspath in Berührung kämen, Wasser genug zur Auflösung finden würde.

Diese Verhältnisse dürften einen Wink geben, wie manche sehr schwerlösliche, oder in der Chemie für unauflöslich gehaltene Stoffe in den, in der Erde circulirenden Gewässern sich in statu nascenti viel leichter auflösen können, als wenn wir sie, schon gebildet, aufzulösen versuchen.

Es wurde oben (S. 445) schon bemerkt, dafs alkalische

Digitized by

Fluorüre und Kalkbicarbonat sich nicht gegenseitig zersetzen. Diese Zersetzung geht auch nicht in der Hitze von statten. Nach dem Erkalten einer gemeinschaftlichen heifsen Auflösung von Kalkbicarbonat und Fluorkalium zeigte sich keine Trübung. Nachdem eine solche Auflösung ungefähr sechs Wochen lang in einem offenen Gefäfse gestanden hatte, zeigte gleichfalls das niedergefallene Kalkcarbonat keine Spur von Fluorcalcium.

Ist, wie wir nachgewiesen haben, Flufsspath eine secundäre, auf nassem Wege entstandene Bildung, und kennen wir auch alle Mittel, wodurch die Natur diese, im reinen Wasser stets höchst schwerlösliche Substanz fortführt: so ist unsere Aufgabe doch noch nicht gelöst. Im Gegentheil, da wir gesehen haben, dafs bei weitem die gröfste Menge Fluor, welche in primären Verbindungen vorkommt, nicht an Calcium gebunden ist: so haben wir zu zeigen, wie durch Zersetzung solcher Fluor-Verbindungen Fluorcalcium gebildet werden kann.

Untersuchen wir, auf welche mögliche Weise Glimmer, in welchem Fluor nicht an Calcium gebunden vorkommt, zersetzt und daraus Fluorcalcium gebildet werden kann. Da Thonerde ein nie fehlender Bestandtheil des Glimmers ist, so haben wir zunächst das chemische Verhalten des Fluors zum Aluminium zu betrachten.

Das durch Auflösung von Thonerdehydrat in Flufssäure erhaltene Fluoraluminium erscheint nach dem Abdampfen als eine unkrystallinische, dem arabischen Gummi vollkommen ähnliche Masse. Dieses einfache Fluorür geht mit den Fluorüren der Metalle der Alkalien-Doppelfluorüre ein, welche, da sich im Glimmer neben Aluminium stets das eine oder das andere dieser Metalle oder auch zwei und selbst alle drei (Kalium, Natrium und Lithium S. 439) zusammen finden, von besonderem Interesse für unsere Betrachtungen sind.

Kalium - Aluminiumfluorür scheint in mehreren Verbindungs - Verhältnissen zu existiren, von denen zwei bestimmt bekannt sind *). Digerirt man eine verdünnte Auflösung von

*) Berzelius Lehrb. der Chemie. 5te Aufl. Bd. III. S. 465.

Digitized by

saurem Fluorkalium mit Thonerdehydrat, so wird dieses aufgelöst. Setzt man noch mehr Hydrat zu, so wird zuerst das gebildete Kalium-Aluminiumfluorür niedergeschlagen und es bleibt neutrales Fluorkalium in der Auflösung. Wird aber letzteres mit jenem Niederschlage gekocht, so bildet es bei der Concentration der Flüssigkeit ein basisches Doppelsalz mit solcher Energie, dafs die Flüssigkeit freies Kali enthält und einen ätzenden Geschmack bekommt. Diese starke Verwandtschaft des Aluminium zu Fluor und Kalium ist, wie Berzelius bemerkt, der Aufmerksamkeit des analytischen Chemikers werth, weil bei der Analyse eines Minerals, welches Thonerde und Fluor enthält, und wobei Kali als Reagens zugesetzt wird, jenes Doppelsalz sich immer mit der Thonerde niederschlägt. Diese starke Verwandtschaft nimmt auch das besondere Interesse des Geologen in Anspruch, da mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dafs im Glimmer das Fluor als ein solches Doppelfluorür vorhanden ist.

Natrium-Aluminiumfluorür bietet vollkommen analoge Verhältnisse dar, ist aber mehr bestimmt unauflöslich. Digerirt man Thonerdehydrat und neutrales Fluornatrium zusammen, so wird dieses noch weit leichter, als das Fluorkalium ätzend. Lithium-Aluminiumfluorür giebt ebenfalls eine im Wasser unauflösliche Verbindung. Demnach haben wir im Glimmer nicht blofs Kalium-Aluminiumfluorür, sondern auch die beiden eben genannten Doppelfluorüre zu vermuthen, wenn Natron und Lithion vorhanden sind. Da indefs Kali das prädominirende unter den Alkalien ist, so dürfte auch Kalium-Aluminiumfluorür das prädominirende unter den Doppelfluorüren sein, und sollte durch Zersetzung des Glimmers das Fluor in einer solchen Verbindung fortgeführt werden, so wäre es von dem Kalium-Doppelfluorür mit grofser Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, weil dieses weniger schwerlöslich, wie die Doppelfluorüre des Natriums und des Lithiums, ist.

Dafs diese künstlich dargestellten Doppelfluorüre dem Mineralreiche nicht ganz fremd sind, beweist der oben (S. 481) erwähnte Kryolith, der nichts anders, als Natrium-Aluminiumfluorür ist, in welchem Fluor zwischen den beiden Metallen gleich vertheilt ist. Dieser Kryolith kommt auf Lagern im Gneifs, begrenzt von dünnen Glimmerschichten, zum Theil mit

Digitized by

Brauneisenocher, Eisenspath, Eisen - und Kupferkies, Bleiglanz, Quarz und Feldspath vor. Da die Bildung dieser Begleiter, mit Ausnahme des Feldspaths, auf nassem Wege nicht zu bezweifeln ist, so kann man keinen Anstand nehmen, auch den Kryolith für eine solche Bildung zu halten, und da der Glimmer in der Nähe ist, so wird es um so wahrscheinlicher, dafs dieses Fossil das Material hierzu geliefert habe.

Thonerdehydrate (Diaspor, Gibbsit) kommen sehr selten im Mineralreiche vor. Es kam mithin darauf an, häufig auftretende Thonerde-Fossilien zu finden, welche von alkalischen Fluorüren zersetzt werden können, und Fluoraluminium liefern. Von Thonerdesilicaten war es zu erwarten.

Kieselsäure, durch Zersetzung von Kieselfluorkalium erhalten, wurde in Aetzlauge in gelinder Hitze aufgelöst und zur Auflösung Essigsäure gesetzt, bis einige Flocken von Kieselsäure sich ausschieden, welche durch einige Tropfen der nicht mit Essigsäure versetzten Auflösung wieder aufgelöst wurden. Zu dieser mit Kieselsäure ganz gesättigten Kali-Auflösung setzte ich eine heifse Auflösung von Alaun, wodurch ein weifser voluminöser Niederschlag von kieselsaurer Thonerde entstand, welcher sorgfältig ausgewaschen und getrocknet wurde. Als dieser mit einer Auflösung von Fluorkalium versetzt wurde, zeigte sich alsbald eine alkalische Reaction in der Flüssigkeit, die durch gelindes Digeriren so zunahm, dafs stark geröthetes Lackmuspapier vollkommen blau wurde. Es waren also durch gegenseitige Zersetzung Fluoraluminium und kieselsaures Kali entstanden, wovon letzteres alkalisch reagirte. Jenes wurde ausgewaschen, bis das Abwaschewasser nicht mehr auf eine Lösung von Chlorcalcium reagirte, und mit Schwefelsäure übergossen. Es entwickelte sich aber keine Flufssäure, welche Glas ätzte. Entweder war das Fluoraluminium vom Abwaschwasser weggewaschen worden, oder es hatte sich bei Behandlung jenes Rückstandes mit Schwefelsäure, durch gleichzeitige Zersetzung des Fluoraluminium und der noch vorhandenen unzerlegten kieselsauren Thonerde Kieselfluorgas entwickelt. Die Gegenwart dieses Silicats zeigte sich in der aus der schwefelsauren Auflösung jenes Rückstandes ausgeschiedenen Kieselsäure.

Bei der grofsen Verbreitung der Thonerdesilicate im Thon und im Kaolin ist demnach die Bildung eines Alumini-

Digitized by

umfluorür aus diesen Silicaten und aus einem alkalischen Fluorür sehr wohl zu begreifen.

Zu *Monzoni* in *Tyrol* findet sich eine Zersetzung des Glimmers und Umwandlung in Speckstein sehr bestimmt ausgesprochen *). Eine ähnliche Umwandlung beobachtete Blum an einer Granitstufe, welche angeblich aus der Gegend von *Brünn* stammen soll. Das ganze Gestein ist sehr verändert, der Feldspath ist kaolinartig und der tombakbraune Glimmer in gelblichgrünen Speckstein umgewandelt worden. Nur an wenigen Stellen ist der Glimmer noch zu sehen und auch hier ist er nicht ganz frisch. Er hat seinen Glanz beinahe gänzlich verloren und sich dabei etwas aufgeblättert. Deutlich ist wahrzunehmen, wie die Umwandlung aufsen beginnt und besonders da nach innen fortschreitet, wo der Zusammenhang des Glimmers, in der Richtung der vollkommenen Spaltungsflächen, etwas aufgehoben war. In dem Granite von *Thiersheim* im *Fichtelgebirge* ist der Glimmer oft gänzlich zu einer compakten, weichen, lauchgrünen Speckstein-Masse geworden. Auch der sogenannte Rubellan, welcher in der Gegend von *Schima* in *Böhmen* in einem wackenartigen Gesteine vorkommt, verwandelt sich in eine rothbraune, specksteinähnliche Substanz.

Im Speckstein finden wir keine Spur von Fluor und von Alkali; diese sind also bei der Zersetzung des Glimmers fortgeführt worden. Auch die Thonerde ist ganz oder gröfstentheils verschwunden; denn nur in einigen Speckstein-Arten hat man noch geringe Mengen davon gefunden. Wenn nun diejenigen Bestandtheile des Glimmers, ein alkalisches Metall, Aluminium und Fluor, welche so sehr geneigt sind, sich mit einander zu einem Doppelfluorür zu verbinden, aus der Mischung getreten sind: so steigert sich nicht blofs die Wahrscheinlichkeit, dafs, dem Fluor-Gehalte des Glimmers entsprechende Quantitäten jener Metalle, mit Fluor zu solchen Doppelfluorüren verbunden, vorhanden waren; sondern dafs auch jenes in diesen Verbindungen fortgeführt worden sei.

Denkt man sich, dafs im Kryolith oder Natrium-Aluminiumfluorür die 3 Atome Fluornatrium durch 3 Atome drit-

*) Die Pseudomorphosen S. 132.

Digitized by

telkieselsaure Thonerde verdrängt werden: so erhält man den Pyknit. Geht bei einem solchen Zersetzungs-Processe ein Theil des an das Aluminium gebundenen Fluors gleichzeitig fort, etwa mit dem Fluornatrium als saures Fluorür, so dafs ein basisches Fluoraluminium entsteht, und tritt Thonerdedrittelsilicat hinzu: so kann sich Topas bilden.

Was diesen betrifft, so sprechen verschiedene seiner Fundorte für eine Bildung auf nassem Wege. So der Topas auf Gängen und Nestern im Thonschiefer, in Begleitung von Fossilien, wie Brauneisenstein, Eisenspath, Rotheisenstein, Kupferkies, Arsenikkies, Flufsspath u. s. w., welche auf nassem Wege entstanden sind; so die kleinen, weingelben Topaskrystalle auf den *Schönfelder* und *Schlackenwalder* Zinnerz-Lagerstätten auf Drusen von Quarz, Flufsspath oder Zinnerz, von Apatitspath, Kupferkies und Eisenspath begleitet, auch zu einem Haufwerke vereinigt, in dem zuweilen Flufsspath oder Zinnerz eingemengt ist, dessen Zwischenräume gewöhnlich mit Steinmark ausgefüllt sind; so das Vorkommen der Topase in *Brasilien*, mit Bergkrystall, Euklas, Quarz und Steinmark in Brauneisenstein-Nestern; auch in Bergkrystall eingewachsen und lose *).

An der Möglichkeit kann man nicht zweifeln, dafs in einem granitischen Gesteine, bei gleichzeitiger Zersetzung des Feldspaths und des Glimmers, aus jenem Kaolin und aus diesem entweder alkalische Fluorüre oder alkalische Fluorüre mit Fluoraluminium (z. B. Kalium-Aluminiumfluorür) ausgeschieden werden, und dafs, um beim einfacheren Falle stehen zu bleiben, durch gegenseitige Einwirkung eines einfachen alkalischen Fluorürs (Fluorkalium) auf Kaolin, basisches Fluoraluminium mit kieselsaurer Thonerde, d. i. Topas sich bildet. An Platz für diesen Edelstein kann es im Gesteine nicht fehlen, da an die Stelle des Kaolins jener tritt. Im Gegentheil, da das specifische Gewicht des Topases 3,5 und das des Kaolins 2,2 ist, so findet bei dieser vorausgesetzten Umwandlung eine bedeutende Contraction statt, und es bleibt also noch Platz übrig. Für die Ansicht einer solchen Umwandlung auf nassem Wege spricht das Vorkommen des Topases in *Schott-*

*) G. Leonhard Handwörterb. S. 507.

Digitized by

land, in der Nähe der *Avon-Berge* und bei *Invercauld*, in einem aufgeschwemmten Gebilde aus zersetztem Granit, in *Brasilien* im Granit und auf dem *Ilmen*-Gebirge in einem gelblichen Thon in Drusenräumen des Granits. Sollte nicht der Topas im sogenannten Topasfels eine ähnliche Entstehung haben, und könnte nicht der Topas in den Auswürflingen des *Vesuv's* gleichfalls eine secundäre Bildung aus zersetztem Glimmer und Feldspath sein?

Ganz entschieden sind diejenigen Topase, welche in Höhlenräumen Krystalle einschliefsen, die in der Wärme aufgelöst werden, und bei der Erkaltung wieder krystallisiren, auf nassem Wege gebildet worden *). Mindestens ist nach allen diesen Verhältnissen zu vermuthen, dafs der Topas auf feuerflüssigem und auf nassem Wege entstehen könne.

Mit Steinmark kommt der Topas häufig vor, was mit seiner Umwandlung in jene Substanz zusammenhängt **). Dafs diese Umwandlung auf nassem Wege erfolgt ist, kann nicht bezweifelt werden, da Steinmark und namentlich dasjenige, was aus der Zersetzung des Topases hervorgeht, Was-

---

*) Schon vor 20 Jahren gab Brewster Nachricht von zwei neuen Flüssigkeiten in den krystallisirten Höhlenräumen des Topases und anderer Fossilien. Die eine dieser Flüssigkeiten ist sehr flüchtig und so expansibel, dafs sie sich bei gleicher Temperatur-Zunahme 20 Mal so stark ausdehnt, wie Wasser. Die andere Flüssigkeit ist von dichterer Art und nimmt die Winkel und die engen Stellen der Höhlenräume ein. Die Höhlenräume jedoch, in welchen die löslichen Krystalle sich finden, sind von verschiedener Art. Sie sind unvollkommen krystallisirt und kommen sie in Topasen vor, welche die Höhlenräume mit jenen zwei Flüssigkeiten enthalten: so enthalten sie nicht die flüchtige und expansible Flüssigkeit, die ohne Zweifel ein condensirtes Gas ist. Die Krystalle, welche sie einnehmen, sind platt und fein krystallisirte Rhomboeder. In der Wärme werden sie rund an ihren Ecken und Kanten und verschwinden bald. Nach dem Erkalten erscheinen sie wieder, zuerst wie ein Fleck und dann krystallisiren sie allmählig, bisweilen an ihrer ursprünglichen Stelle, oft aber in anderen Theilen des Höhlenraums; denn diese Stellen hängen von der Art der Abkühlung ab. Edinb. new philos. Journ. Jan. to April 1845. p. 386.

**) Blum a. a. O. S. 66.

Digitized by Google

ser enthält. Auch die Umwandlung des Topases in Speckstein *) kann nur auf nassem Wege stattgefunden haben. Indefs daraus kann man keineswegs auf seine Bildung auf diesem Wege schliefsen, da alle Fossilien, auf welche Weise sie auch entstanden sein mögen, einer Zersetzung auf nassem Wege unterliegen. Jene Umwandlungen zeigen nur, dafs die Gewässer, so wie sie jetzt in die Lagerstätten der Topase dringen, auch in einer früheren Periode dorthin gelangt sein werden, und daselbst möglicher Weise Topase abgesetzt haben können. Fände man jemals Topase in Krystallformen anderer Fossilien, so würde von dieser Seite her der vollständige Beweis ihrer Bildung auf nassem Wege zu liefern sein.

Was vom Topas gilt, hat auch Bezug auf den Pyknit. Dieses bei *Zinnwald* in *Böhmen* auf Zinnerz-Gängen im Gneifse vorkommende Fossil zeigt sich ebenfalls in Speckstein umgewandelt **). Auch Topase kommen auf dieser Lagerstätte mit Pyknit vor, welche ebenfalls in Speckstein umgewandelt sind.

Die Zersetzung dieser Fluor-haltigen Fossilien in Fluorfreie, in Steinmark und in Speckstein, zeigt endlich, ganz abgesehen von ihrer Bildungsart, ebenso wie beim Glimmer, dafs Fluor-Verbindungen in Gewässern keine seltenen Erscheinungen sein können.

Folgende Versuche geben Auskunft über die Bildungsweise des Flufsspaths im Mineralreiche.

Fluornatrium, dargestellt durch Zersetzung des Kieselfluornatriums mittelst kohlensauren Natrons, mit der Vorsicht, dafs letzteres Salz nicht im Ueberschusse zugesetzt wurde, digerirte ich in wässriger Auflösung mit Kalksilicat bis zum anfangenden Sieden. Das Kalksilicat wurde erhalten, indem man Quarzpulver mit der dreifachen Menge kohlensaures Kali schmolz, die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugte, zur Auflösung Essigsäure setzte, bis die alkalische Reaction verschwunden war, hierauf das aufgelöste kieselsaure Kali mit Kalkwasser fällte, und den Niederschlag auswusch. Bei Behandlung dieses kieselsauren Kalks mit der Fluornatrium-Lö-

*) Ebend. S. 129.

**) Ebend. S. 130.

Digitized by Google

sung zeigte sich sogleich die Einwirkung beider Salze auf einander; denn die Flüssigkeit nahm eine stark alkalische Reaction an. Es ergab sich hieraus, was ich erwartet hatte, dafs das Fluor des Fluornatriums an das Calcium des kieselsauren Kalks getreten, und dagegen kieselsaures Natron, welches die alkalische Reaction bewirkte, entstanden war. Das gebildete Fluorcalcium wurde so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, als eine Auflösung von Chlorcalcium noch die Gegenwart des Fluornatriums im Abwaschewasser anzeigte. Dafs der Rückstand wirklich Fluorcalcium war, zeigten die Flufssäure-Dämpfe, welche sich bei seiner Behandlung mit Schwefelsäure entwickelten und Glas ätzten. Durch jenes sorgfältige Auswaschen des Rückstandes war jede Spur von noch unzersetztem Fluornatrium, welches die Entwicklung von Flufssäure-Dämpfen hätte veranlassen können, entfernt worden.

Um dem Vorgange in der Natur noch näher zu kommen, behandelte ich eine zweite Portion kieselsauren Kalks mit einer Fluornatrium-Auflösung in gewöhnlicher Temperatur. Bald zeigte sich gleichfalls eine alkalische Reaction in der Flüssigkeit. Nachdem beide Salze 16 Stunden lang der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt blieben, wurde filtrirt und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis Chlorcalcium nicht mehr auf das Abwaschewasser reagirte.

Dieser Rückstand entwickelte, mit Schwefelsäure übergossen, schon in gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit Flufssäure, so dafs ein mit Wachs überzogenes Uhrglas, auf welches Buchstaben radirt waren, sehr stark und tief geätzt wurde. Die gegenseitige Zersetzung eines alkalischen Fluorürs und kieselsauren Kalks schon in gewöhnlicher Temperatur und die Bildung von Flufsspath ist in geologischer Beziehung von Wichtigkeit, indem dieses Fossil unter denselben Umständen im Mineralreiche sich bilden wird.

Es war zu erwarten, dafs auch die natürlichen Kalksilicate, wie jenes künstliche, durch eine Auflösung von Fluornatrium zersetzt werden würden. Um die Verhältnisse in der Natur so viel wie möglich nachzuahmen, wurde fein gepülverter Basalt, der mit Säuren nicht brauste, mithin noch keine merkliche Zersetzung erlitten hatte, mit einer Auflösung von

Digitized by Google

Fluornatrium in der Siedhitze behandelt. Es zeigte sich ebenfalls eine starke alkalische Reaction in der Flüssigkeit.

Nachdem das Basaltpulver mit heifsem Wasser ausgewaschen worden war, bis Chlorcalcium nicht mehr reagirte, wurde auf Flufssäure geprüft. Es war aber auf dem Uhrglase keine Aetzung wahrzunehmen; nur beim Anhauchen zeigte sie sich an einer Stelle, aber blofs augenblicklich und so schwach, dafs man es nicht wagen könnte, daraus auf eine Entwicklung von Flufssäure zu schliefsen.

Gepülverter Trachyt wurde auf dieselbe Weise mit einer Auflösung von Fluornatrium in der Siedhitze behandelt. Es zeigte sich gleichfalls eine stark alkalische Reaction. Als nach sorgfältigem Auswaschen das Trachytpulver auf Flufssäure geprüft wurde, konnte man zwar auch keine Aetzung wahrnehmen; allein beim Anhauchen des Uhrglases kamen ganz deutlich die darauf gravirten Buchstaben zum Vorschein. Diefs zeigte sich noch nach mehreren Tagen. Mit dem Verschwinden des Hauches verschwanden aber auch stets die Buchstaben.

Welche von den Gemengtheilen des Basalts und des Trachyts die Zersetzung des Fluornatrium bewirkt haben, welches Fluorür, ob Fluorcalcium oder Fluormagnesium oder Fluoraluminium oder Fluoreisen entstanden sein mag, ist nicht zu ermitteln. Es mag sein, dafs sich ein Fluorür gebildet hatte, welches weniger schwerlöslich, als Fluorcalcium war, und daher vom heifsen Abwaschewasser gröfstentheils fortgeführt wurde *); die geringe Reaction auf Glas dürfte aber hauptsächlich auch davon herrühren, dafs das Fluor, auf Kosten

*) Die Prüfung des Rückstandes auf Flufssäure fordert natürlich ein vollständiges Auswaschen, damit nicht rückständiges Fluornatrium die Reaction auf diese Säure veranlassen kann. Ich setzte, wie bemerkt worden, das Auswaschen stets so lange fort, als noch eine Lösung von Chlorcalcium getrübt wurde. In der Natur sind die Verhältnisse anders. Dringen durch krystallinische Gesteine Gewässer, welche ein alkalisches Fluorür aufgelöst enthalten: so wird die Bildung der schwerlöslichen erdigen Fluorüre so lange anhalten, als die Infiltration dauert. Nur in dem Falle, dafs später reines Wasser durch das Gestein filtrirte, könnten die gebildeten schwerlöslichen Fluorüre wieder fortgeführt werden; im entgegengesetzten Falle finden wir sie bei der Prüfung auf Fluor.

Digitized by Google

der Kieselsäure in diesen krystallinischen Gesteinen, gröfstentheils als Fluorkieselgas entwichen war.

Gepülverter Diorit mit einer Auflösung von Fluornatrium in gewöhnlicher Temperatur behandelt, bewirkte gleichfalls eine Zersetzung des letzteren und eine stark alkalische Reaction. Aber in keiner Weise konnte in dem ausgewaschenen Dioritpulver, ohne Zweifel der vorhin angeführten Ursachen wegen, die Gegenwart von Fluor erkannt werden.

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich, dafs auch zusammengesetzte Silicate (Labrador, Hornblende, Augit u. s. w.) alkalische Fluorüre zersetzen und Fluorüre aus Erdenmetallen oder aus Eisen bilden können. Sollte sich daher bei Zersetzung des Glimmers ein einfaches alkalisches Fluorür ausscheiden, welches, von Gewässern fortgeführt, mit Basalt in Berührung käme: so würde es ohne allen Zweifel so zersetzt werden, dafs das Fluor im Basalte als un - oder doch wenigstens als schwerlösliches Fluorür zurückbliebe, während ein lösliches alkalisches Silicat fortgeführt würde. Auf diese Weise würde leicht zu begreifen sein, wie manche Fossilien, denen Fluor als ursprünglicher Bastandtheil fremd ist, geringe Quantitäten davon nach und nach aufnehmen und solche bei der Analyse zu erkennen geben.

Da die obigen Betrachtungen zu der Vermuthung geführt haben, dafs bei der Zersetzung des Kaliglimmers Kalium-Aluminiumfluorür ausgeschieden werde: so hätten unsere Versuche auf das Verhalten dieses Doppelfluorürs gegen Kalksilicate ausgedehnt werden müssen. Wir beschränkten uns jedoch auf die mitgetheilten Versuche, weil es bei Erforschung der Processe im Mineralreiche genügt, irgend einen künstlichen zu finden, von dem man auf eine ungezwungene Weise annehmen kann, dafs er dort eben so gut, wie in unseren Laboratorien vor sich gehen könne. Nicht immer vermögen wir nachzuweisen, ob die Natur nur auf dem gefundenen Wege operire. Umstände, welche wir übersehen, oder die wir nicht dem Experimente unterwerfen können, rufen gewifs in vielen Fällen andere Processe hervor, als wir gefunden haben.

Die Versuche von Middleton (S. 492) zeigen, dafs Fluor ein in den Gewässern sehr verbreiteter Bestandtheil ist. Finden wir es in Sedimenten und in fossilen Knochen stets

Digitized by Google

an Calcium gebunden: so folgt daraus nicht, dafs es in Gewässern auch nur in dieser Verbindung vorkomme. Ist es darin als alkalisches Fluorür und gleichzeitig mit ihm ein Kalksilicat vorhanden: so setzt sich, nach unseren Versuchen, stets Fluorcalcium ab, sofern es überhaupt zum Absatze kommt. Auf diese Weise erklärt sich ganz genügend das im abgesetzten kohlensauren Kalke gefundene Fluorcalcium.

Berzelius konnte, wie oben (S. 494) bemerkt wurde, in *Carlsbad's* heifsen Quellen kein Fluornatrium finden. Gleichwohl kann das Fluor in dieser Verbindung aus Gesteinen (Glimmer) von den dortigen Gewässern extrahirt werden. Nehmen dieselben gleichzeitig Kalksilicat auf, so zersetzen sich beide in Natronsilicat und in Fluorcalcium, welches sich mit dem Kalkcarbonat niederschlägt und sich in den Sprudelsteinen findet.

Berzelius führte die Kieselsäure, wie es bei allen Analysen von Mineralwassern zu geschehen pflegt, als einen für sich bestehenden Bestandtheil an. Sollte aber diese Säure, deren Menge im Sprudelwasser $_{13\frac{1}{07}}$ beträgt, im freien Zustande vorhanden sein, während Schwefelsäure, Kohlensäure, Salzsäure, Flufssäure und Phosphorsäure notorisch an Salzbasen gebunden existiren?

Ist die Werkstätte der Thermen *Carlsbad's* nur allein im Granit, so ist es gewifs nicht der Quarz in diesem Gesteine, der ihnen Kieselsäure liefert; sondern es ist ein Silicat, ohne Zweifel irgend ein Feldspath, welcher sie damit versorgt. In diesem Falle ist aber kein Grund zur Annahme vorhanden, dafs die Gewässer die Kieselsäure allein extrahiren, mithin zersetzend auf die Silicate, seien es alkalische oder erdige, wirken sollten. Ist z. B. die Kieselsäure im Feldspath mit Natron verbunden, so wird dieses Silicat vom Wasser ganz gewifs als solches extrahirt.

Leitet man durch eine Lösung von künstlichem Kalksilicate in reinem Wasser Kohlensäure: so erfolgt keine Trübung. Hieraus kann man indefs nicht schliefsen, dafs keine Zersetzung des Silicats in ein Carbonat stattgefunden habe; denn das Kalkbicarbonat ist viel löslicher, als das Kalksilicat. Als hingegen Kohlensäure drei Stunden lang durch Wasser strömte, worin Kalksilicat suspendirt war, brauste der Absatz stark mit

Digitized by Google

Salzsäure und es schieden sich Flocken von Kieselsäure ab. Da mithin die im Wasser blofs schwebenden Kalksilicat-Theilchen in Kalkcarbonat umgewandelt worden waren: so ist diefs um so mehr von der geringen Menge des im Wasser aufgelöst gewesenen Kalksilicats zu erwarten.

Künstliches Magnesiasilicat im Wasser aufgelöst, kann durch durchströmende Kohlensäure nicht getrübt werden, da Magnesiabicarbonat löslicher, als jenes ist. Dampft man aber die Auflösung nach dem Durchströmen zur Trockne ab, so zeigt sich die Zersetzung des Silicats durch das Brausen des Rückstandes mit Säuren. Rührt man hingegen das Magnesiasilicat in Wasser ein und leitet Kohlensäure selbst einige Stunden lang hindurch: so wird das suspendirte Magnesiasilicat nicht zersetzt; denn es braust nicht mit Säuren.

Magnesiasilicat wird daher nur im aufgelösten, nicht aber im festen Zustande zersetzt; Kalksilicat wird hingegen im aufgelösten, wie im festen Zustande zersetzt.

In Mineralquellen, welche reich an Kohlensäure sind, kann die Existenz von Kalk- oder Magnesiasilicat nicht angenommen werden. In süfsen Quellen können indefs beide Silicate existiren. Reicht, wie in denen von *Bern* (S. 346), die Kohlensäure nicht zur Sättigung der Kalkerde und Magnesia hin: so müssen diese Erden theils als Carbonate, theils als Silicate vorhanden sein. Da jedoch Kalksilicat leichter, als Magnesiasilicat durch Kohlensäure zersetzt wird: so ist zu vermuthen, dafs die Kieselsäure vorzugsweise an Magnesia, und der Kalk vorzugsweise an Kohlensäure gebunden sei.

Daraus, dafs in Mineralquellen, welche reich an Kohlensäure sind, kein Kalksilicat existiren kann, folgt, dafs Kohlensäuerlinge keine Zeolithe, d. h. keine Fossilien bilden können, welche Kalksilicat enthalten. Wo Gesteine, wie z. B. Labrador, durch Gewässer, welche von Strömen von Kohlensäure begleitet sind, zersetzt werden, wird der Kalk nur als Bicarbonat ausgeschieden, und die aufgelöste Kieselsäure kann nur an das Alkali des Labradors gebunden sein. Daher können wir in Drusenräumen der Mandelsteine Zeolithe nur dann finden, wenn die Tagewasser, welche blofs die spärliche Menge der aus der Atmosphäre aufgenommenen Kohlensäure mit sich

Digitized by Google

führen, Kalksilicate aus dem Gesteine (z. B. aus dem Labrador) aufzulösen Gelegenheit bekommen. Dafs auch in diesem Falle noch Kalkcarbonat gebildet wird, zeigt der so häufig in jenen Drusenräumen vorkommende Kalkspath.

Die Kieselsäure mag in *Carlsbad's* Thermen, wie in anderen Quellen, mit dieser oder jener Basis verbunden sein, stets ist ihre Menge und mithin auch die des Silicats, welches sie bildet, gering.

Jene Thermen enthalten, aufser der halbgebundenen Kohlensäure der Bicarbonate, nur etwas freie Kohlensäure, wenn sie zu Tage kommen. Es ist denkbar, dafs unter diesen Umständen Kalk- oder Magnesiasilicat oder beide zugleich in diesem Wasser existiren; denn jeden Falls würden sie in einem sehr verdünnten Zustande vorhanden sein. Dafs alkalische Silicate selbst in concentrirtem Zustande und bei grofsem Ueberschusse an Kohlensäure unzersetzt in wässriger Auflösung bestehen können, werden wir unten im VIII. Kapitel sehen.

Endlich dürfen wir nicht übersehen, dafs Stoffe, welche Mineralquellen an früheren Stellen ihres Laufes enthalten, später, durch Aufnahme anderer, wieder zersetzt werden können. So können früher vorhandene Kalk- und Magnesiasilicate durch Zutreten bedeutender Ströme von Kohlensäuregas zu Carbonaten werden, während alkalische Silicate entstehen.

In Beziehung auf die Möglichkeit eines in *Carlsbad's* heifsem Wasser existirenden Magnesiasilicats bemerken wir folgendes. Berzelius fand (S. 495), dafs beim Entweichen der Kohlensäure nur kohlensaurer Kalk und Fluorcalcium mit mehr oder weniger Eisenoxyhydrat herauskrystallisiren und die Sprudelsteine bilden, die Magnesia und die Kieselsäure aber erst beim Abdampfen des Wassers sich absetzen. Dieser Umstand und die bei der Analyse der Mineralwasser stets wiederkehrende Erscheinung, dafs die zuletzt sich ausscheidende Magnesia Kieselsäure-haltig ist, möchten schliefsen lassen, dafs wenigstens ein Theil der Kieselsäure an Magnesia gebunden sei. Um hierüber einigermafsen Auskunft zu erhalten, untersuchte ich das Verhalten eines Magnesiasilicats zu einer Auflösung von Fluornatrium.

Digitized by

Das Magnesiasilicat wurde dargestellt, indem man Kieselsäure, aus Kieselfluorgas in Wasser abgeschieden und sorgfältigst ausgewaschen, in Aetzlauge mit Hülfe gelinder Wärme bis fast zur Sättigung auflöste, die Auflösung mit Essigsäure neutralisirte, bis Lackmuspapier kaum merklich geröthet wurde, und hierauf mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia zersetzte. Als dieses gefällte und wohl ausgewaschene Magnesiasilicat mit einer Lösung von Fluornatrium in gewönlicher Temperatur übergossen wurde, zeigte sich eine schwach alkalische Reaction; als aber die Lösung bis zum Sieden erhitzt wurde, nahm diese Reaction zu. Der Absatz wurde auf dem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, so lange das Auswaschewasser noch von Chlorcalcium getrübt wurde. Auf die gewöhnliche Weise behandelt, wurde aber Glas durch diesen Absatz nicht im mindesten geätzt. Ohne Zweifel haben die schon angeführten Ursachen auch hier gewirkt: entweder ist die geringe Menge Fluormagnesium, welche sich gebildet hatte, durch das Wasser fortgewaschen worden, oder das Fluor entwich, da noch unzersetzte kieselsaure Magnesia vorhanden war, als Kieselfluorgas, welches das Glas nicht ätzen konnte.

So viel geht hervor, dafs die Zersetzung eines Magnesiasilicats schwieriger, als die eines Kalksilicats durch ein alkalisches Fluorür von statten geht. Wenn daher die Bildung von Magnesiumfluorür schwieriger, als die des Calciumfluorürs erfolgt: so erklärt sich hieraus, warum Magnesiumfluorür-haltige Fossilien, wie der Chondrodit und Wagnerit, im Verhältnifs zum Flufsspathe, so selten vorkommen; denn an Magnesiasilicaten fehlt es nicht in der Natur. Als secundäre Bildungen, wie im Specksteine, Talk, Serpentin u. s. w., sind sie bei weitem mehr verbreitet, als die Kalisilicate.

Aus jenem Versuche ergiebt sich, dafs in *Carlsbad's* Sprudel, unter der Voraussetzung, er enthalte in seinem früheren Laufe Fluornatrium, gleichzeitig entweder gar kein Magnesiasilicat, oder doch nur eine sehr geringe Menge davon existiren könne; denn sonst müfste Fluormagnesium entstehen, welches Berzelius weder in den Sprudelsteinen, noch in dem durch Abdampfen erhaltenen Rückstande fand. Sind in diesem Thermalwasser oder überhaupt in einem Wasser Kalk- und Magnesia-Silicate vorhanden, so sind

Digitized by Google

wir, wegen der grofsen Verwandtschaft des Fluors zum Calcium, wohl berechtigt anzunehmen, dafs Fluornatrium, wenn es nicht in solcher Menge vorhanden, um beide Silicate zerlegen zu können, nur das Kalisilicat zersetzt *). Können wir auch die Menge der Silicate im Sprudelwasser nicht angeben, so zeigt doch die Vergleichung der in ihm vorhandenen Quantitäten von Kieselsäure und Fluorcalcium, dafs überhaupt nur eine sehr geringe Menge Kalksilicat im früheren Laufe dieser Gewässer vorhanden zu sein braucht, um so viel Flufsspath zu liefern, als Berzelius in den Sprudelsteinen fand. Dieses Fluorcalcium ist (S. 495) $\frac{1}{312500}$, die Kieselsäure dagegen $\frac{1}{7330?}$ des Wassers. Letztere beträgt daher mehr als 23 Mal so viel, wie jenes. Es braucht daher nur ungefähr $\frac{1}{24}$ von dem ursprünglich vorhandenen Kalksilicat durch Fluornatrium zersetzt zu werden, um jene Menge Fluorcalcium zu liefern.

Unsere Versuche und Betrachtungen dürften uns jetzt in den Stand setzen, die oben (S. 444) aufgeworfene Frage, wie wandelt sich Fluorlithium, wenn es von Gewässern aufgenommen wird, in kohlensaures Lithion um, genügend zu beantworten. Nehmen z. B. *Carlsbad's* heifse Wasser aus Glimmer Fluorlithium auf, so zersetzt sich dieses bei Anwesenheit von Kalksilicat in Fluorcalcium und in Lithionsilicat. Durch gegenseitige Zerlegung dieses Lithionsilicats und des vorhandenen Kalkcarbonats wird indefs, nach Kuhlmann, Kalksilicat restituirt und kohlensaures Lithion gebildet **).

*) Der so sehr verbreitete Flufsspath und die nur sparsam vorkommenden Fossilien, Chondrodit und Wagnerit, kann man als indirecte Beweise hierfür anführen.

**) Der 28ste Bogen, worin die obige Frage aufgeworfen wurde, hatte schon die Presse verlassen, als ich die angeführten Versuche über die Zersetzbarkeit der alkalischen Fluorüre durch die Silicate der alkalischen Erden anstellte. Daher bin ich erst jetzt in den Stand gesetzt worden, jene Frage zu beantworten. Bei der Herausgabe eines Werkes, wie das vorliegende, wo erst während der Bearbeitung mancherlei Fragen auftauchen, die, wo möglich, ihre Beantwortung im Laboratorium finden, kann es nicht fehlen, dafs, je mehr durch das Experiment klare Anschauungen gewonnen werden, desto mehr früher betrachtete Gegenstände ihre Erläuterung finden.

Digitized by Google

Nach Darstellung dieser chemischen Verhältnisse, gehen wir zur Betrachtung merkwürdiger Fundorte verschiedener, sich gegenseitig begleitenden Fluor-haltigen Fossilien über.

Zu den Fossilien, welche Fluor nicht als constanten Bestandtheil enthalten, dürften, wie wir schon bemerkt haben (S. 486), diejenigen Varietäten von Hornblende zu zählen sein, in denen v. Bonsdorf kleine Mengen von Fluor gefunden hat. Der Pargasit und die Hornblende von *Pargas* waren die ersten Varietäten, in denen die Gegenwart dieses Stoffs erkannt wurde.

Beide Fossilien kommen in einem Kalkbruche des Kirchspiels *Pargas* in *Finnland*, aber an verschiedenen Stellen vor *). Mitten im Kalkbruche von *Ersby* fand man die Hornblende am häufigsten und besten krystallisirt; sie folgt der Lagerung des Kalks nierenweise. Sind diese Nieren grofs und kommt klarer, spathiger Kalk darin vor **): so ist auch das Fossil in Hinsicht der Krystallisation gut ausgebildet, und die Krystalle liegen dem Kern der Niere zugekehrt. Zwischen den Hornblendekrystallen und dem Kalkspathe liegt gewöhnlich eine dünne Haut eines grünen erdigen Fossils, welches eine Talkart zu sein scheint. Die Hornblende wird von Skapolith (Wernerit) Augit, bisweilen auch von Flufsspath und Moroxit (Apatitspath) begleitet.

Der Pargasit kommt theils bei *Simonby*, theils bei *Storgard* vor. Man findet auch Hornblende in Kalk eingesprengt, meist in kleinen, mehr oder weniger ausgebildeten Krystallen, welche in Perlenschnur-ähnlichen Adern, parallel der Lagerung des Kalks, zusammengehäuft sind. Die gröfsten bis jetzt gefundenen Krystalle des Pargasits lagen ganz lose in einer Höhle des Berges. Obgleich in Nieren vereint, liegt jeder Krystall für sich von Kalk umgeben. Der vorzüglichste Begleiter des Pargasits ist der Chondrodit, welcher oft auf der Oberfläche des ersteren einen gelben Ueberzug bildet. Flufs-

*) Nordenskiöld in Schweigg. Journ. Bd. XXXI. S. 405.

**) Nordenskiöld bemerkt, dafs zu *Pargas* die am besten krystallisirten Fossilien nur in dem klaren Kalkspathe vorkommen. Nach Verhältnifs seiner Regelmäfsigkeit und Klarheit sind auch die darin befindlichen fremden Fossilien reiner ausgebildet.

Digitized by Google

spath, Moroxit und Glimmer finden sich auch in seiner Nähe. Nordenskiöld bemerkt, dafs die Krystalle, je gröfser sie sind, auch um so mehr an der Oberfläche von fremden Eindrücken gelitten, und dafs auch um so gröfsere Stücke fremder Fossilien (gewöhnlich Kalk- oder Flufsspath) sich der Masse der Krystalle mechanisch beigemengt haben.

Wir finden hier beide Hornblende-Varietäten in Begleitung Fluor-haltiger Fossilien. Wenn, nach den oben entwickelten Gründen, Flufsspath stets eine secundäre Bildung ist: so haben wir gute Gründe, dasselbe auch von der Fluor-Verbindung in beiden Hornblende-Varietäten zu vermuthen. Nordenskiöld *) hält es auch für wahrscheinlich, dafs das Fluor in diesen Fossilien nur in Verbindung mit Calcium vorkomme, und dafs dieses Fluorcalcium blofs ein zufälliger Bestandtheil sei.

Was den begleitenden Chondrodit betrifft, so möchte man sehr geneigt sein, seine Bildung theilweise von den Bestandtheilen des Pargasits abzuleiten. Waren es Gewässer, ein alkalisches Fluorür enthaltend, die mit dem Pargasit in Berührung kamen: so war, nach obigen Versuchen (S. 512) wenigstens die Möglichkeit gegeben, dafs sich neben Fluorcalcium auch Fluormagnesium bilden konnte, welches in Verbindung mit Magnesiasilicat den Chondrodit darstellt. Im Pargasit fehlt es wenigstens nicht an Magnesia (19 Proc.) und dafs der Chondrodit oft auf der Oberfläche von jenem einen Ueberzug bildet, also gleichsam eine Efflorescenz aus dem Pargasit ist, spricht dafür **).

---

*) A. a. O. S. 416.

**) Rammelsberg (a. a. O. 1. Abth. S. 160) bemerkt, dafs sich der Chondrodit im Kolben schwarz brenne. D'Ohsson (Schweigg. Journ. Bd. XXX. S. 352) führt an, dafs er vor dem Löthrohre seine Farbe etwas ins Dunkle verändere, nach dem Glühen im Platintiegel aber keine Farbenveränderung zeige. Auch in gepulverter Gestalt geglühet, behielt das Fossil seine ausgezeichnet gelbe Farbe fast unverändert; es war nur wenig dunkler geworden. Plattner (ebendas. Bd. LXIX. S. 7) fand keine Farbenveränderung beim Glühen des Chondrodits vom *Vesuv* im Glaskolben. Rammelsberg spricht in seiner Analyse verschiedener Chondrodite (Poggend. Annal. Bd. LIII. S. 130 ff.) nirgends

Digitized by Google

Das Zusammenvorkommen der genannten Fossilien in den Kalkbrüchen von *Pargas* läfst allerdings eine verschiedene Deutung zu. Was zunächst den Kalkstein betrifft, so gilt er gewöhnlich für körnigen Kalk, und so wird er auch von d'Ohsson *) bezeichnet. Nach den Ansichten einiger Geologen ist er daher ein durch vulkanisches Feuer veränderter Kalkstein. Nordenskiöld spricht aber von Kalkspath und die von Rammelsberg analysirten Chondrodite von *Pargas* und aus *Nordamerica* waren alle in Kalkspath eingewachsen. Die Plutonisten werden die Bildung aller jener Fossilien auf feuerflüssigem Wege annehmen, und unsere Hindeutung auf Fluſs- und Kalkspath wird von ihnen nicht beachtet werden. Mit der einzigen Bemerkung, dafs der Chondrodit auch in den sogenannten Auswürflingen des *Vesuv's* vorkomme, dürften sie glauben, alle unsere Einreden widerlegen zu können.

Aufserdem, was wir zu Gunsten einer theilweisen Bildung mehr genannter Fossilien auf nassem Wege schon angeführt haben, bemerken wir noch, dafs unter denjenigen, welche in jenen Kalkbrüchen bei *Storgard* gefunden werden, noch ein anderes, der Pyrallolit, vorkommt, der unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt. Nach Nordenskiöld **) findet er sich im undurchsichtigen Kalkspath mit weifsem Feldspath, Augit, Skapolith, Moroxit und Sphen (Titanit) und er soll besonders gern mit grünem Augit, welcher oft einen sehr dünnen Ueberzug auf ihm bildet, krystallisiren. Wenn dieser letztere Umstand ganz besonders für eine gleiche Entstehung

---

von einem Schwarzwerden beim Glühen. Er bemerkt nur, dafs der graue Chondrodit seine Farbe einer geringen Menge Schwefeleisen verdanke, welche bei Behandlung mit Salzsäure die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas veranlasse, wobei die Farbe sogleich weifs wird. Die gelben Abänderungen hingegen enthalten neben Eisenoxydul etwas Oxyd.

Es ist zu wünschen, dafs durch eine genaue Prüfung ausgemittelt werde, ob jene bemerkten Farbenveränderungen von einer organischen Substanz herrühren, oder nicht. Im bejahenden Falle würde dieſs natürlich sehr zu Gunsten einer Bildung auf nassem Wege sprechen.

*) A. a. O. S. 357.

**) A. a. O. S. 386.

Digitized by Google

mit dem Augit, also auf feuerflüssigem Wege, spricht: so ist der, nach Nordenskiöld's Analyse, 6,38 Proc. betragende unbekannte bituminöse Stoff *), so wie der Wassergehalt von 3,58 Proc. damit nicht zu vereinigen. Entweder ist der Pyrallolit von Hause aus eine Bildung auf nassem Wege, oder er ist, wenn man dieser Ansicht jenen Ueberzug von grünem Augit entgegensetzt, nach seiner Bildung auf feuerflüssigem Wege mit Gewässern in Berührung gekommen, welche ihn in ein gewässertes Fossil umgewandelt und darin organische Ueberreste abgesetzt haben. Da jeden Falls der Zutritt von Gewässern unbestreitbar ist und sich an demselben Krystall Metamorphosen zeigen, indem das eine Ende weich, das andere hart ist**): so kann die Möglichkeit der Bildung von Fossilien auf nassem Wege in jenen Kalkbrüchen nicht in Zweifel gezogen werden. Unbedingt würden wir uns für eine solche Bildung, was den Pyrallolit betrifft, entscheiden, wenn der mehr erwähnte Ueberzug von grünem Augit nicht wäre. Weitere Untersuchungen an Ort und Stelle mögen das Räthsel lösen, wenn es nicht schon dadurch zu lösen sein sollte, dafs dieses Fossil für nichts anderes, als für einen umgewandelten grünen Augit zu halten sei. Die nachstehende Vergleichung seiner Analyse mit der des bläulichgrünen Augits von *Pargas* ***) macht diese Vermuthung wahrscheinlich.

*) Beim Glühen im Platintiegel wurden die kleinen Stücke des Fossils durch die ganze Masse schwarz; aber nach stärkerem Glühen wurden sie wieder weifs. Beim Erhitzen in einer Glasretorte destillirte ein völlig klares Wasser über, welches einen höchst widerlichen empyreumatischen Geschmack hatte. Gleichzeitig entwickelte sich etwas Gas, ohne Zweifel durch Zerstörung des bituminösen Stoffs.

**) Diese Bemerkung Nordenskiöld's ist sehr wichtig; denn wenn ein Krystall nach gleichen Richtungen hin (da sich bekanntlich bei demselben Fossile nach verschiedenen Richtungen hin manchmal verschiedene Härtegrade zeigen) an dem einen Ende viel härter, als an dem andern ist: so deutet diefs unverkennbar auf Zersetzungsprocesse, welche ungleich von statten gegangen sind. Denkt man sich einen Krystall in einem Höhlen- oder Gangraume, wovon ein Ende von herabfallenden Wassertropfen getroffen wird, das andere nicht: so ist leicht zu begreifen, wie jenes nach und nach alterirt wird, dieses unalterirt bleibt.

***) Nordenskiöld ebendas. S. 432.

Digitized by Google

	Augit	Pyrallolit
Kieselsäure	55,40	56,62
Thonerde	2,83	3,38
Magnesia	22,57	23,38
Kalkerde	15,70	5,58
Eisenoxyd	2,50	0,99
Manganoxydul	0,43	0,99
Wasser		3,58
Bituminöser Stoff und Verlust		6,38
	99,43	100,90

Man sieht, dafs von den Bestandtheilen des Augits nur ungefähr $\frac{2}{3}$ des Kalkes und des Eisenoxyds entweichen, und dagegen Wasser und der bituminöse Stoff zutreten durften, um die Mischung des Pyrallolits zu geben. Da dieses Fossil in Kalkspath eingewachsen vorkommt, so braucht man nicht zu fragen, wohin jener Kalk gekommen sei. Diese Umwandlung würde eine ähnliche sein, wie wir sie in den Afterkrystallen von Augit finden, nur mit dem Unterschiede, dafs hier auch die Magnesia extrahirt, und die frühere Form erhalten wurde, während dort das umgewandelte Fossil in einer anderen Krystallgestallt erscheint. Dafs sich das ursprüngliche Fossil, der Augit, nicht im Innern, sondern als Ueberzug findet, würde beweisen, dafs die Umwandlung nicht von aufsen nach innen, sondern umgekehrt von innen nach aufsen stattgefunden habe: ein Vorgang, wie wir ihn in der Folge häufig kennen lernen werden.

Aehnliche Verhältnisse zeigen die Skapolithe in den Kalkbrüchen. Sie sind in Gruppen zusammengewachsen, und die Krystalle selten vollkommen ausgebildet; gewöhnlich sind sie mit kleinen Augitkrystallen durchwebt. Die Krystallflächen sind selten ohne Eindrücke von fremden Stoffen. Nordenskiöld vergleicht ihr Ansehen mit einer, in eine Form eingepreſsten, halbgeschmolzenen Masse: sie sind oft ganz oder theilweise mit einer gleichsam geschmolzenen, dünnen Haut von schwarzem Augit bedeckt. Diese Fossilien werden von Augit, Glimmer und Flufsspath begleitet. Wie mehrere andere Fossilien in *Pargas*, bilden auch diese eine Reihe von grö-

Digitized by Google

ſseren und kleineren Nestern im Kalklager, welche, Perlenband-ähnlich verbunden, der Lagerung des Kalks parallel laufen. Das Verhalten vor dem Löthrohre ist wie das der Zeolithe.

Aufser diesem gemeinen Skapolith führt Nordenskiöld einen wasserhaltigen, einen Pseudoskapolith und einen wasserfreien an, welche gleichfalls in den dortigen Kalkbrüchen vorkommen. Nach ihm ist der Wassergehalt dem ersteren wesentlich, der zweite erscheint als ein mechanisches Gemeng von Augit und Skapolith. Die Oberfläche der Krystalle ist sehr uneben und rauh; sie sind hellgrün, welches theils von einer gleichsam geflossenen dünnen Haut von Augit herrührt, theils von deutlichen kleinen Augitkrystallen, welche an der Oberfläche der Krystalle liegen. Eine Stufe besteht zum gröfsten Theil ihrer Masse aus kleinen, ganz deutlichen Augitkrystallen, die so zusammengehäuft sind, dafs das Ganze die Form eines grofsen Skapolithkrystalls hat. Der wasserfreie Skapolith kommt in den gröfseren Skapolithmassen als ein ausgezeichnet klares Fossil vor, und enthält bedeutend mehr Kieselsäure, als der gewöhnliche Skapolith.

Diese Verhältnisse zeigen eine unverkennbare Beziehung zwischen Skapolith und Augit; von welcher Art sie aber sei, dürfte schwierig zu ermitteln sein. Wäre Skapolith ein umgewandelter Augit, so müfste Thonerde hinzugetreten sein. Dafs Umwandlungen statt hatten, ist nicht zu bezweifeln; dafs sie nur auf nassem Wege vor sich gehen konnten, dafür spricht der wandelbare, und im wasserhaltigen Skapolith bis auf 3,3 Proc. steigende Wassergehalt. Vielleicht waltet in den Umwandlungsprocessen das Streben zur Bildung eines wasserfreien Fossils vor, so dafs damit die Reihe der Umwandlungen ihr Ende erreicht*). Dafs übrigens manchmal die Umwand-

*) Rammelsberg (zweites Suppl. S. 135) bringt, nachdem er über zwanzig Analysen von den Skapolithen zusammengestellt hatte, die sämmtlichen bisher als Skapolith, Wernerit, Ekebergit, Mejonit u. s. w. bezeichneten Fossilien in drei verschiedene Verbindungen. Wir stimmen seinen Bemerkungen bei, dafs noch zu ermitteln übrig bleibe, wie sich eine solche Trennung mit der Uebereinstimmung aller in der Krystallform verträgt, und ob zu *Pargas* wirklich zwei verschieden zusammengesetzte Körper dieser Art vorkommen. Es bleibt also künftigen Untersuchungen

Digitized by Google

lung noch weiter fortschreitet, zeigt der Uebergang mancher Krystalle im Speckstein *).

In den Kalkbrüchen von *Ersby* kommen mehrere grofse Höhlen vor, welche, wie Nordenskiöld vermuthet, durch eine sehr lange Einwirkung der Gewässer entstanden sind. In diesen Höhlen liegen alle Fossilien, welche vom weggewaschenen Kalk eingeschlossen waren, ganz lose und von allem anhängenden Kalke und Flufsspath befreit. In ihnen finden sich Hornblende, Augit, Glimmer, Graphit, Moroxit und Skapolith.

Ohne die in Rede stehenden merkwürdigen Kalkbrüche selbst gesehen zu haben, wagen wir es doch, den dortigen Verhältnissen die Deutung zu geben, dafs die im Kalke eingeschlossenen Fossilien: Hornblende, Pargasit, Augit, Feldspath, Glimmer, Titanit von einer an Ort und Stelle zersetzten krystallinischen Gebirgsart herrühren, und die der Zerstörung entgangenen Ueberbleibsel sein mögen. Die dortigen Hornblenden enthalten ungefähr 14 und die Augite 15,7 bis 19 Proc. Kalk. Wird dieser Kalk bei der Zersetzung zu kohlensaurem Kalke, so entstehen von letzterem 25 bis 34 Proc. Ist der Pyrallolit ein umgewandelter Augit, so bildeten sich schon dadurch 18 Proc. kohlensaurer Kalk. Das beschriebene Vorkommen der Hornblende und des Pargasits in Nieren, parallel der Lagerung des Kalks und die lose in den Höhlen gelegenen Fossilien entsprechen jener Vorstellung, nach welcher der kohlensaure Kalk die frühere Grundmasse des krystallinischen Gesteins repräsentirt. Mit der Zerstörung dieser früheren Grundmasse fielen die Fossilien aus einander. Trat an ihre Stelle der kohlensaure Kalk: so ist wohl zu begreifen, wie sie, der Lagerung des Kalks entsprechend, sich gruppiren konnten. Keineswegs wollen wir aber den Kalk einzig und allein von

---

vorbehalten, diesen Punct aufzuklären, dabei auch wo möglich den Fluorgehalt in den einzelnen Substanzen zu bestimmen (denn nach Harkort's und Breithaupt's Versuchen enthalten alle Skapolithe Fluor) und die merkwürdige Anomalie der zu *Arendal*, *Sjösa* und *Pargas* vorkommenden, wahrscheinlich metamorphosirten Skapolithe zu bestätigen.

*) Blum Pseudomorphosen S. 134.

Digitized by Google

dem an Ort und Stelle zerstörten krystallinischen Gestein ableiten. Er kann auch zum Theil durch Gewässer herbeigeführt worden sein. Wie aber auch die Verhältnisse sein mögen; eine Gruppirung primärer und secundärer Fossilien in jenen Kalkbrüchen ist nicht zu läugnen. Sind jene auf feuerflüssigem, diese auf nassem Wege entstanden: so kann die Bildung der letzteren nur nach theilweiser Zerstörung der ersteren stattgefunden haben. Wir möchten das Ganze für eine conglomeratartige Bildung ohne Zusammenhang halten. Dafs der dortige Kalkstein, wenn er auch noch so körnig ist, seine körnige Beschaffenheit nicht dem plutonischen Feuer verdanke, hierüber hegen wir keinen Zweifel.

An allen Umwandlungen, welche an den mehr erwähnten Stellen stattgefunden haben, hat Fluor einen wesentlichen Antheil genommen und wir sind der Ansicht, dafs die sämmtlichen Fluor-haltigen Fossilien Umwandlungsproducte seien. Fragen wir nach der Herkunft des Fluors, so ist die Antwort, dafs es wahrscheinlich der Glimmer, dessen Vorkommen bereits erwähnt worden, und der besonders häufig den Chondrodit begleitet, geliefert habe. In Nordenskiöld's sorgfältiger geognostischer und oryktognostischer Beschreibung ist zwar von einer Zersetzung des Glimmers nicht die Rede; die Gegenwart desselben aber genügt, und in einer Localität, wo so viele Zersetzungen von statten gegangen sind, kann wohl vermuthet werden, dafs auch dieses Fossil davon ergriffen worden sei. Es wurde aber (S. 483) schon angeführt, dafs der Glimmer von *Pargas* Fluor, wenn auch nur wenig, enthält.

Bonsdorff fand auch in nachstehenden Hornblende-Varietäten Fluor *): 1) im Grammatit, eingewachsen in einem grobkörnigen Kalkspathe beim Kalkbruche von *Gullsjö* in *Wärmeland;* 2) im lichten Grammatit von *Åker*, eingewachsen im kohlensauren Kalke bei *Åkers* Kalkbruch in *Södermanland*, in Begleitung von Spinell, Glimmer und einer weifsen derben Skapolithart; 3) im dunkelen Grammatit von *Åker*, der sich in demselben Kalkbruche und unter denselben Umständen, wie der vorige findet; 4) im Grammatit aus der Grube, *General-Tolls-Ort* bei *Fahlun*, eingewachsen in einem grünlich brau-

*) Schweigger's Journ. Bd. XXXV. S. 123 ff.

Digitized by Google

nen Talke; 5) im glasigen Strahlstein von *Taberg* in *Tabergs*-Eisengrube in *Wärmeland*, in Begleitung von Magneteisenstein, grünem blättrigen Chlorit und etwas Kalkspath; 6) in der Hornblende aus *Nordmarks* Eisengrube in *Wärmeland*, in Begleitung von Magneteisenstein, dunkelgrünem Chlorit und manchmal mit farblosem Apatit; 7) im Asbest von *Tarentaise* (0,66 Procent). Letzteres ist in so fern interessant, als die Analysen dieses Fossils darauf hinzudeuten scheinen, dafs die Substanz der Hornblende am leichtesten in Asbest übergeht.

Das Vorkommen von No. 1, 2 u. 3 scheint von ähnlicher Art, wie das zu *Pargas* in *Finnland*. In *Åkers* Kalkbruche finden wir wenigstens neben Skapolith, Glimmer, von dem wir den Fluor-Gehalt in den beiden Grammatiten und den wahrscheinlichen im Skapolith ableiten können. Verschieden von diesem Vorkommen scheint das von No. 4, 5 und 6 zu sein. Dafs indefs auch auf den Lagerstätten dieser Hornblende-Varietäten Zersetzungen und Umwandlungen stattgefunden haben, zeigt die Gegenwart von Talk, Chlorit, Kalkspath und Apatit *).

Einige Chlorite geben in der Schmelzhitze des Glases Flufssäure; v. Kobell und Varrentrapp fanden sie aber nicht. Da Chlorit keine primäre Bildung, sondern durch Zersetzung anderer Fossilien auf nassem Wege entstanden ist, wie seine 11 Proc. Wasser zeigen: so ist begreiflich, wie er, je nachdem er von diesem oder jenem Fossile herrührt, bald Fluor enthalten kann, bald nicht. Chlorit aus zersetzter Hornblende hervorgegangen, kann, da manche Varietäten dieses Fossils Fluor enthalten, Spuren davon zeigen, während der durch Zersetzung von Granat gebildete, in welchem kein Fluor

*) Für den in Rede stehenden Gegenstand ist es wünschenswerth, dafs die zahlreichen, bereits analysirten Hornblende-Varietäten auf Fluor geprüft werden möchten. Nur Struve fand in der basaltischen Hornblende von *Bilin*, und Plantamour in dem Arfvedsonit (Aegrin) von *Brevig* Fluor. Sollte nur in denjenigen Hornblende-Varietäten, welche gleichzeitig mit andern Fluor-haltigen Fossilien und in der Nähe von Glimmer vorkommen, Fluor sich finden: so würde dieſs sehr zu Gunsten der Ansicht sprechen, dafs Fluor nur ein zufälliger, durch Infiltration herbeigeführter Bestandtheil der Hornblende sei.

Digitized by

vorkommt, davon frei sein wird. Die wirkliche Umwandlung der Hornblende und des Granats in Chlorit ist aber nicht zu bezweifeln, da letzterer in Pseudomorphosen nach jenen Fossilien sich findet.

Interessant würde es in dieser Beziehung sein, wenn der Chlorit, welcher in *Tabergs* und in *Nordmarks* Eisengruben die Hornblende begleitet, auf Fluor geprüft würde, indem, wenn es vorhanden, die Entstehung aus diesem Fossile sehr wahrscheinlich würde.

Aus vorstehenden Untersuchungen über die im Mineralreiche vorkommenden Fluor-Verbindungen haben sich mehrere für Geologie wichtige Resultate ergeben, welche wir übersichtlich hier zusammenstellen:

1) Fluor kommt im Mineralreiche mit den Metallen der Alkalien, mit Calcium, Magnesium, Aluminium, Cerium und Yttrium, theils zu einfachen, theils zu zusammengesetzten Fluorüren verbunden, vor.

2) Die Fluor-haltigen Glimmer- und Hornblende-Varietäten scheinen diejenigen primären Fluor-Verbindungen zu sein, woraus secundäre Fluorüre, einfache, wie zusammengesetzte, ihren Fluor-Gehalt vorzugsweise geschöpft haben. Da übrigens das Fluor in den Hornblende-Varietäten, welche davon enthalten, nur ein Infiltrations-Product zu sein scheint: so bleiben blofs die Glimmer-Arten übrig, welche als die Hauptquelle des Fluors für die secundären Fluorüre zu betrachten sind.

3) Bei weitem der meiste, wenn nicht aller Flufsspath, rührt von zersetzten Fluor-haltigen Gesteinen her, und die Gewässer haben ihn in die Gänge und in die Drusenräume geführt. Nur in einigen zusammengesetzten primären Fossilien, wie im Leucophan, im Wernerit u. s. w., scheint das Fluor an Calcium gebunden zu sein.

4) Fluorcalcium findet sich nicht blofs in heifsen Mineralquellen aufgelöst, sondern auch in Sedimenten süfser Quellen und in fossilem Holze. In fossilen Knochen kommt es in gröfserer Menge, als in nicht fossilen vor. Auch das Meerwasser enthält Fluor.

5) Fluorcalcium wird von kohlensauren Alkalien auf

trocknem, wie auf nassem Wege zersetzt. Kommen daher heifse Wasser, welche kohlensaures Alkali enthalten, auf ihrem unterirdischen Laufe mit Flufsspath in Berührung: so bilden sich durch gegenseitige Zersetzung kohlensaurer Kalk und Fluorkalium.

6) Das im Mineralreiche vorkommende Natrium-Aluminiumfluorür, der Kryolith, kann sehr wohl von zersetztem Glimmer herrühren.

7) Thonerdesilicat und Fluorkalium zersetzen sich gegenseitig auf nassem Wege in Fluoraluminium und in kieselsaures Kali.

8) Bei Umwandlung des Glimmers in Speckstein werden die alkalischen Metalle, Aluminium und Fluor ausgeschieden, und treten wahrscheinlich als Doppelfluorüre, aus Aluminiumfluorür mit einem alkalischen Fluorür, aus der Mischung.

9) Durch Verdrängung des Fluornatriums im Kryolith mittelst kieselsaurer Thonerde kann Pyknit entstehen. Geht gleichzeitig ein Theil des an Aluminium gebundenen Fluors fort, so kann sich Topas, der ohne Zweifel gröfstentheils ein Product auf nassem Wege ist, bilden.

10) Kalksilicat und eine Lösung eines alkalischen Fluorürs zersetzen sich gegenseitig in ein alkalisches Silicat und in Flufsspath. Die Zersetzung eines Magnesiasilicats geht auf diese Weise etwas schwieriger von statten.

11) Auch die im Mineralreiche vorkommenden zusammengesetzten Kalksilicate, wie Basalt, Trachyt, Diorit u. s. w., erleiden durch alkalische Fluorüre diese Zersetzung.

12) Die Kieselsäure ist in süfsen Quellen als Silicat; wahrscheinlich als Kalk- und Magnesiasilicat, in Kohlensäuerlingen aber, wahrscheinlich als alkalisches Silicat (Natronsilicat) vorhanden.

13) Kohlensäuerlinge können keine Zeolithe bilden, welche Kalksilicate enthalten.

14) Kohlensaures Lithion in Mineralquellen kann sich bilden, indem das aus Glimmer durch Gewässer extrahirte Fluorlithium, bei Anwesenheit von Kalksilicat, in Fluorcalcium und in Lithionsilicat zerfällt, und letzteres durch vorhandenes Kalkbicarbonat in kohlensaures Lithion sich umwandelt, während Kalksilicat regenerirt wird.

Digitized by

15) Das Fluorcalcium in mehreren Hornblende-Varietäten scheint ein zufälliger Bestandtheil zu sein.

16) Der Chondrodit kann sich bilden, wenn Gewässer, ein alkalisches Fluorür enthaltend, mit dem Pargasit in Berührung kommen.

17) Der Pyrallolit scheint nichts anderes, als ein umgewandelter Augit zu sein. Auch der Skapolith steht zu letzterem in einer unverkennbaren Beziehung.

18) Die Hornblende, der Pargasit, Augit, Feldspath, Glimmer und Titanit, welche in dem körnigen Kalke von *Ersby* eingeschlossen sich finden, scheinen von einer an Ort und Stelle zersetzten krystallinischen Gebirgsart herzurühren.

19) Die sämmtlichen Fluor-haltigen Fossilien in diesem körnigen Kalke scheinen Umwandlungsproducte zu sein und das Fluor stammt wahrscheinlich von zersetztem Glimmer ab.

Schliefslich sei es uns noch erlaubt, auf frühere Ansichten über die Bildung Fluor-haltiger Fossilien, namentlich des Flufsspaths, einige Rücksicht zu nehmen. Wenn wir im zweiten Bande zu den Ausfüllungen der Spalten im Gebirgsgesteine, zu den Gängen, kommen, werden wir aus einem allgemeinen Gesichtspuncte die bisherigen Ansichten der Bildung derselben prüfen. Wie wenig die meisten derselben mit der Natur der Dinge, oder mit anderen Worten, mit den chemischen Processen, wodurch Gangmassen, wie der Flufsspath, gebildet werden können, übereinstimmen, möge das Folgende zeigen.

Ein junger Geognost, aus der ultraplutonischen Schule, gab mir unlängst einen Porphyr aus der Gegend von *Halle*, aus welchem die Feldspathkrystalle herausgewittert waren, mit der Bemerkung, wie man hier die Wirkung der flufssauren Dämpfe deutlich erkenne. Ich frug ihn, warum er vermuthe, dafs die Flufssäure jene Feldspathe aufgelöst und fortgeführt habe, und woher diese Säure gekommen sei? — Ei nun, erwiederte er, der Flufsspath kommt ja auf Gängen im dortigen Porphyr, ganz in der Nähe des Fundortes jener halb zerfressenen Gesteine vor. Darauf entgegnete ich, wie ich nicht einsehen könne, dafs die Flufssäure, welche eine so grofse Neigung hat, mit Kieselsäure sich zu verbinden, einen

Digitized by Google

so grofsen Respect vor der quarzhaltigen Grundmasse jenes Porphyrs gehabt und diese nicht angegriffen haben sollte. Ich hatte Eile und damit war das Gespräch abgebrochen. Möge es mir erlaubt sein, dasselbe vor dem gröfseren Publicum fortzuführen.

Zugegeben, dafs durch irgend einen Procefs in der Tiefe Flufssäure entwickelt werde, so ist gewifs nicht zu bestreiten, dafs nur dann eine Einwirkung auf jenen Porphyr, oder auf irgend ein Gestein als möglich gedacht werden könne, wenn die Entwicklung unmittelbar unter demselben stattfände. Müfsten die flufssauren Dämpfe erst aus der Tiefe durch eine Spalte streichen, so könnten sie nur dann als solche mit dem Porphyr in Berührung kommen und auf denselben einwirken, wenn dieser Canal mit Blei, oder noch besser mit Platin ausgefüttert wäre; denn es würde dasselbe geschehen, wie wenn wir künstlich die Wirkung der Flufssäure auf Porphyr untersuchen wollten, und zu diesem Ende sie durch eine Glasröhre auf ihn streichen liefsen: es würde sich Fluorkieselgas bilden, da, wenn wir Kalkstein und Dolomit ausnehmen, kein Gebirgsgestein bekannt ist, welches nicht Silicate enthielte. Wäre aber die Spalte im Kalksteine oder Dolomit, so könnte noch viel weniger an ein Durchströmen von flufssauren Dämpfen gedacht werden. Mit Blei oder edlen Metallen ausgefüllte Spalten giebt es nicht. Wirkungen der Flufssäure, welche aus der Tiefe kommen soll, auf Gebirgsgesteine, an Stellen, die uns zugänglich sind, gehören daher zu den unmöglichen Dingen, oder zu den Träumereien, welche aus der Geologie zu verbannen sind.

Selbst wenn sich gar keine andere Erklärungsart, wie jene Feldspathe aus dem Porphyr herausgefallen sein können, finden liefse: so würden wir lieber unumwunden gestehen, die Erscheinung sei unerklärlich, als zur Flufssäure unsere Zuflucht zu nehmen. Kann es aber eine Erscheinung geben, welche leichter, wie jene, zu erklären ist? — Vor unsern Augen fallen die glasigen Feldspathkrystalle aus dem Trachyt des *Drachenfels*, womit Gebäude aufgeführt worden sind, heraus. Dieſs sieht jeder, welcher das äufsere Gemäuer des Cölner Dom's beschaut. Die alten Baumeister haben dieses herrliche Bauwerk gewifs nicht mit solchen blatternarbigen Stei-

Digitized by Google

nen aufgeführt; sondern die Feldspathe sind erst im Laufe historischer Zeiten herausgefallen. Hier in den Umgebungen des Doms wird doch gewifs kein Ultraplutonist eine Entwicklung von Flufssäure annehmen? —

Kaum ist es nöthig, die einfache Erklärung dieser Erscheinung zu geben. Zwischen den glasigen Feldspathkrystallen und der trachytischen Grundmasse dringen die Meteorwasser ein. Theils wirken sie mechanisch, indem sie zur Winterzeit frieren und wie ein Keil den Zusammenhang lösen; theils wirken sie chemisch, indem sie die, die Krystalle umgebende Grundmasse zur Verwitterung bringen. Dafs übrigens auch manchmal der umgekehrte Fall eintritt, nämlich eine Verwitterung der porphyrartig eingewachsenen gröfseren Feldspathkrystalle und ein Herausfallen des Kaolins, während die umgebende Grundmasse länger widersteht, zeigen unter andern die Porphyre im *Teufelsgrunde*, im *Münsterthale* des *Schwarzwaldes*.

Dem ersten Anscheine nach, treten geringere Schwierigkeiten entgegen, sich die Bildung des Flufsspaths an irgend einer Stelle aus einer Zersetzung kohlensauren Kalks durch flufssaure Dämpfe zu erklären, wenn man sich nur den Heerd der Entwicklung dieser Säure unmittelbar unter dem Kalksteine denkt. Da es bekanntlich erst Gay-Lussac und Thenard geglückt ist, die Flufssäure darzustellen, indem sie sich hierzu eines bleiernen Gasentwicklungs-Gefäfses bedienten, während man früherhin stets gläserne Retorten dazu angewandt, und mithin, statt Flufssäure, Fluorkieselgas erhalten hatte: so gelten dieselben Bedingungen für die grofse Entbindungs-Flasche unter dem kohlensauren Kalke, aus welcher sich Flufssäure entwickeln sollte. Sie müfste gleichfalls aus Blei oder aus einem edlen Metalle, oder aus irgend einem uns unbekannten Stoffe bestehen, der durch die Flufssäure nicht angegriffen würde.

Ei nun, erwiedert vielleicht jener Geognost aus der ultraplutonischen Schule: man kann ja im kohlensauren Kalke selbst den Heerd der Entwicklung der Flufssäure annehmen. Darauf entgegnen wir: allerdings würde eine Retorte aus kohlensaurem Kalke, in deren Bauche Flufssäure entwickelt würde, nach und nach von innen nach aufsen in Flufspath umgewan-

Digitized by Google

delt werden; aber wir begreifen nicht, wie die Materialien zur Entwicklung jener Säure in den kohlensauren Kalk hätten kommen können. Wir kennen keine anderen Materialien, als irgend ein Fluorür, wozu wir bekanntlich in unsern Laboratorien Flufsspath anwenden und eine wasserhaltige Säure, welche aus ersterem durch Zerlegung des Wassers Hydrofluorsäure entwickelt. Was würde aber für die Erklärung gewonnen sein, wenn wir etwa im kohlensauren Kalke die Gegenwart von Flufsspath annehmen wollten? — Eben so viel Flufsspath, als unten zersetzt würde, würde oben aus dem kohlensauren Kalke wieder regenerirt werden. Da Geognosten, welche solche Ansichten vertheidigen, Hebungen gewifs nicht läugnen: so brauchen sie den in der Tiefe angenommenen Flufsspath nur etwas höher herauf, nämlich dahin kommen zu lassen, wo wir ihn in einer Gangspalte finden, und alle Schwierigkeiten in ihrer Erklärung sind beseitigt. Wir erwarten nicht die weitere Einwendung: es braucht ja nicht Flufsspath zu sein, der das Material zur Entwicklung der Flufssäure liefert; sondern es kann irgend eine andere Fluorverbindung in der Tiefe vorhanden sein. Es ist klar, dafs man in den Ein- und Gegenreden mit einem solchen Geognosten nicht zu Ende kommen würde.

Möge man uns entschuldigen, dafs wir, gewifs für die meisten unserer Leser, diesen Faden viel zu lang ausgesponnen haben. Der in Rede stehende Fall mag als ein Beispiel dienen, wie nicht selten kühne Ideen im Gebiete der Geologie, wenn man sie in die chemische Küche bringt und dort prüft, sich als unhaltbar erweisen, ja manchmal wie Seifenblasen zerplatzen.

Wozu solche Hypothesen, wenn man Bildungen im Mineralreiche auf ganz einfachem Wege erklären kann? — Jeder, auch der Nichtchemiker, kann sich leicht überzeugen, dafs Kalksilicate durch alkalische Fluorüre zersetzt werden. Jene findet er fast überall im Mineralreiche, diese, oder deren Bestandtheile in den meisten Glimmer-Varietäten. Weit entfernt sind wir aber, behaupten zu wollen, dafs die Natur nur auf diesem Wege Flufsspath erzeuge. Es ist nur ein Weg unter vielleicht mehreren, welchen die Natur einschlagen mag. Es ist aber ein Weg, der viele Wahrscheinlichkeit

Digitized by Google

für sich hat; denn er setzt weder bleierne Gasentwicklungs-Gefäfse, noch Platinröhren, noch Processe im Mineralreiche voraus, von welchen sich wenigstens jetzt keine analogen in ihm mehr zeigen. Vielmehr hat jener Weg die Analogie für sich, da man nicht zu fragen braucht, ob, wenn ein alkalisches, im Wasser aufgelöstes Fluorür mit einem Kalksilicat in Berührung kommt, durch gegenseitige Zersetzung Flufsspath und ein alkalisches Silicat entstehen oder nicht; sondern es mit Bestimmtheit vorausgesagt werden kann, dafs diese Verbindungen unter solchen Umständen entstehen müssen. Und solche Umstände treten entschieden ein, wenn durch Zersetzung des Glimmers seine alkalischen Metalle, sein Aluminium und sein Fluor fortgeführt werden.

Schwefelsaure Salze.

Schwefelsaure Salze sind zwar nicht so verbreitet in Quellen, wie Chlorüre; aber nächst diesen kommen sie unter den in reinem Wasser löslichen Salzen (mithin Carbonate abgerechnet) am häufigsten vor. Ja in manchen Mineralwasser-Gruppen walten sie besonders vor, wie namentlich in den *böhmischen* Mineralquellen zu *Carlsbad*, *Franzensbad* und *Marienbad*. In diesen ist schwefelsaures Natron der vorherrschende Bestandtheil, welcher in dem *Kreuzbrunnen* mehr als die Hälfte aller fixen Bestandtheile und das Dreifache vom Kochsalze, in den übrigen das Doppelte von diesem Salze und vom kohlensauren Natron bis zum Fünffachen beträgt. Noch mehr treten die schwefelsauren Salze (schwefelsaures Natron und schwefelsaure Magnesia) in den Bitterwassern von *Saidschitz*, *Seidlitz* und *Püllna* hervor, in denen sie durchschnittlich $\frac{5}{8}$ von allen fixen Bestandtheilen ausmachen. In den krystallinischen Gesteinen, woraus diese Quellen ihre löslichen Salze extrahiren, müssen daher diese Salze gleichfalls die vorherrschenden unter den löslichen sein.

Auf der andern Seite giebt es Mineralwasser-Gruppen, in welchen die schwefelsauren Salze mit dem Kochsalze sehr zurücktreten, und beide in viel geringeren Quantitäten,

Digitized by Google

als das kohlensaure Natron erscheinen. Diefs ist in den Gruppen der Mineralquellen des *Laacher-See*-Gebietes u. s. w. (S. 357 — 360) der Fall, und zeigt sich gleichfalls in den zahlreichen Mineralquellen im Gebiete des *Taunus*. Unter jenen erreicht das schwefelsaure Natron das Maximum in dem *Roisdorfer* Mineralwasser, wo es $\frac{1}{7}$ und in der *Bertricher* Therme, wo es mehr, als die Hälfte aller fixen Bestandtheile ausmacht.

Ziehen wir eine Parallele zwischen jenen *böhmischen* und diesen *rheinischen* Mineralwassern, so stellt sich der Unterschied heraus, dafs dort der reine Extractionsprocefs (denn das schwefelsaure Natron müssen wir, wie die Chlorüre als präexistirend in den krystallinischen Gesteinen betrachten) hier der Zersetzungsprocefs, wodurch kohlensaure Alkalien gebildet werden, der vorherrschende ist.

Diese Beispiele mögen genügen, zu zeigen, dafs in so weit, als das Vorkommen der Salze in Quellen Beweise für ihre Gegenwart in Gesteinen liefert, dieselben Schlüsse gezogen werden können, wie wir sie bei den Chlorüren gezogen haben. Alle die, S. 457, angeführten Quellen, welche die Gegenwart der Chlorüre in krystallinischen Gesteinen nachweisen, enthalten auch schwefelsaures Natron; in denen im *Schwarzwalde* herrschen sie sogar, wie in den *böhmischen*, gegen die Chlorüre vor. Die oben (S. 459) erwähnte Therme in 560 Fufs Seigerteufe, im Gneifse bei *Freiberg*, enthält ebenfalls mehr schwefelsaures Natron, als Kochsalz, und die Quellen aus dem Trachyt (S. 461) halten schwefelsaure Salze.

Bei der Aufzählung des Vorkommens der Chlorüre in Gesteinen ist mehrmals der Begleitung von Schwefelsäure oder von schwefelsauren Salzen erwähnt worden. Diesem fügen wir folgendes zu.

Struve *) fand in drei Phonolithen, in drei Basalten, im Feldspathporphyr von *Teplitz*, im Gneifs von *Bilin* und im Granit von *Carlsbad* schwefelsaures Kali, und, mit Ausnahme des Phonoliths vom *Engelhauser Schlofsberge* bei *Carlsbad* und des angeführten Gneifses und Granits, auch schwefelsaures Na-

*) A. a. O. H. II. S. 24.

Digitized by Google

tron. Diese Salze wurden durch Auslaugen mittelst kohlensauren Wassers unter einem Drucke von $1\frac{1}{2}$ Atmosphären erhalten. C. Gmelin *) fand in dem Phonolith vom *Hohenkrähen* im *Högau*, und zwar in dem mit Salzsäure gelatinirenden Theile, 0,12 Proc. Schwefelsäure, welche ohne Zweifel an Kali oder Natron gebunden waren. In dem, dem Thonsteine ähnlichen Trachytporphyr vom *Monte Guarda* auf *Lipari* sind, nach Abich **), 4,64 Proc. Schwefelsäure und Schwefel enthalten.

Unter den einfachen Fossilien sind es nur wenige, in welchen Schwefelsäure gefunden worden ist. Der weifse Eläolith und der Nephelin sind schon oben (S. 469 Anm.) als solche aufgeführt worden. In einem auffallenden Verhältnisse tritt die Schwefelsäure im Nosean, Hauyn und Lasurstein hervor, indem sie im ersten 8 bis 11,6, im zweiten 12,5 und im dritten 2 bis 5,9 Proc. beträgt. Es ist wohl nicht zu zweifeln, dafs sie in diesen Fossilien an Natron und im Hauyn von *Marino* an Kali gebunden ist.

Werfen wir, wie oben bei den Chlorüren (S. 470), die Frage auf, ob diefs die einzigen Fossilien sind, welche schwefelsaure Salze enthalten: so beantworten wir sie gleichfalls mit Nein. Solche bedeutende Quantitäten Schwefelsäure, wie in den zuletzt genannten Fossilien, konnten den Chemikern nicht entgehen; aber geringe, nur Zehntel oder Hundertel betragende Mengen können und werden so lange unbeachtet bleiben, als sich nicht die besondere Aufmerksamkeit darauf richtet. Es gelten hier dieselben Bemerkungen, wie wir sie oben (S. 470—472) in Beziehung auf das Vorkommen der Chlorüre in den Fossilien gemacht haben; obgleich bei dem gewöhnlichen Gange der Analysen, bei Behandlung der Fossilien mit Salzsäure, schwefelsaure Salze leichter, als Chlorüre aufzufinden sind. Wir fügen hinzu, dafs das Wasser, womit die Fossilien vor ihrem Aufschliefsen mit Alkalien oder Baryt abgerieben und geschlämmt werden, geringe Mengen schwefelsaurer Salze oder Chlorüre verschlingt, wenn dieselben durch Wasser ausziehbar sind. Nach den Versuchen von

*) Poggend. Annal. Bd. XIV. S. 359.

**) Geolog. Beob. S. 25 u. f. w.

Struve scheint dieſs meist der Fall zu sein; nur beim Elãolith und Nephelin werden Schwefelsäure und Salzsäure nicht durch Wasser extrahirt. Wie oft werden aber die Chemiker das zum Schlämmen gebrauchte Wasser mit einem Baryt- und Silberoxydsalz geprüft haben?

Unter allen schwefelsauren Salzen kommt der Gyps in gröſster Menge vor. Er findet sich in sehr verschiedenen sedimentären Formationen. In der Grauwackengruppe ist kein unzweifelhaftes Vorkommen desselben bekannt. Der alte rothe Sandstein an der *Tweed*, worin ihn Winch nachgewiesen hat, scheint die älteste Formation zu sein, worin er gefunden wird. Auſser diesem ist in der Kohlengruppe kein Gyps bekannt; nirgends in Verbindung mit Kohlenkalkstein. Ueberaus mächtig und verbreitet ist er dagegen in der Gruppe des rothen Sandsteins, und kommt von hier aus in allen jüngeren Schichten bis zur Gruppe über der Kreide vor.

Der Gyps des Zechsteins (Schlottengyps, erster Flötzgyps) ist in der Regel von Dolomit (Rauchwacke) begleitet. Die Lagerung dieses Gypses, da wo er so sehr verbreitet ist, wie an der Süd- und Ostseite des *Harzes*, am *Kiffhäuser*, ist höchst unregelmäſsig. Schichtung fehlt ihm. Er bildet groſse unförmliche Massen, und verschwindet oft aus der genau bekannten Reihenfolge der Schichten gänzlich und so plötzlich, wie nie andere Lagen, welche damit zusammen vorkommen.

An dem Südrande des *Harzes* ist die Verbindung von Gyps und Dolomit so innig, und ihre gegenseitigen Grenzen sind so unregelmäſsig, daſs man sie als besondere Schichten nicht von einander trennen kann. In anderen Bezirken findet eine gröſsere Regelmäſsigkeit in dieser Beziehung statt, und man hat die Stellen zu bestimmen versucht, wo die Gypseinlagerungen vorkommen. Die tiefste ist mit Stinkstein und Rauchwacke verbunden über dem Zechsteine. Es ist der eigentliche Schlottengyps, wie er in der Nähe von *Eisleben* in groſsen Massen und in beträchtlicher Tiefe durch den Kupferschiefer-Bergbau bekannt geworden ist.

Sehr beständig findet sich der Gyps zwischen dem bunten Sandsteine und dem Muschelkalke, gewöhnlich mit rothen und bunten Thonen, welche häufig mit netzförmigen Adern

Digitized by Google

von Fasergyps durchzogen sind. Im Muschelkalke, eingelagert ist er in *Schwaben* in grofser Ausdehnung. Im Keuper kommt er daselbst in der unteren Abtheilung mit Dolomitlagen und so mit bunten Thonen vor, wie der zwischen buntem Sandsteine und Muschelkalke liegende *).

Der Gyps ist einer von denjenigen Körpern, welche ihre Lagerstätte leicht verändern können. Durch Gewässer wird er fortgeführt, und setzt sich wieder daraus ab. So finden wir ihn in Salzkammern und in Sinkwerken, wie im *Dürenberg* bei *Hallein*, bei *Hall* in *Tyrol*, und besonders in den sogenannten Kalkschlotten im *Mannsfeldischen*, deren Seitenverzweigungen und Höhlen gar häufig mit vollkommenen Ueberzügen von jünger gebildeten, ausgezeichnet schönen Gypskrystallen bekleidet sind.

Durch aufsteigende Quellen kann der Gyps sehr wohl aus älteren Schichten in jüngere übergeführt werden. Jedoch ist eine Stagnation der Gewässer nöthig, damit durch Verdunstung derselben die Abscheidung des aufgelösten Gypses vor sich gehen könne. Defshalb erfolgt dieser Absatz so leicht in Höhlen, wenn Gyps-haltige Wasser durch poröses Gestein filtriren, und die Tropfen an den Wänden, wie an den Dornen der Graditwände, verdunsten.

Ist der Gyps mit organischen Ueberresten (Bitumen) getränkt, wie der sogenannte Stinkgyps, Gypsleberstein, und mit Wasser in Berührung, so wird er nach und nach, unter Entwicklung von Kohlensäure, in Schwefelcalcium zersetzt. Dringt Kohlensäure aus tieferen Schichten in höhere, welche gleichfalls in Zersetzung begriffen sind: so veranlafst sie, bei Gegenwart von Wasser, die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, während der Gyps sich in kohlensauren Kalk umwandelt. Kommen diese Schwefelwasserstoffgas-Ströme mit atmosphärischer Luft in Berührung, so veranlassen sie theils einen Absatz von Schwefel, theils säuern sie sich und werden zu Schwefelsäure, welche, wenn sie mit Kalk auf der Erdoberfläche zusammentrifft, wieder Gyps bildet.

Unter solchen Umständen können ältere Gypslager verschwinden und sich in kohlensauren Kalk umwandeln, wäh-

*) De la Beche Handb. d. Geognosie von v. Dechen S. 576 ff.

Digitized by Google

rend jüngere Kalklager zu Gyps werden. Da Schwefelwasserstoff auch bei vulkanischen Erscheinungen, häufig als letzter Act vulkanischer Thätigkeit auftritt: so wird, wenn Gas von solchem Ursprunge durch Kalklager streicht, welche nicht mit jüngeren Bildungen bedeckt sind, gleichfalls Gyps entstehen. Bei den Schwefelwasserstoff-Exhalationen werden wir wieder darauf zurückkommen.

Das so häufige Zusammenvorkommen des Gypses mit Schwefel läfst sich nur auf diese Weise genügend erklären. In den Solfataren sehen wir diesen Procefs und seine Producte vor Augen. Dieselben Zeugnisse finden wir auf Spaltungen und in Blasenräumen von vesuvischen und anderen Laven.

Die Einlagerung des Gypses im Kalksteine mufste schon längst zu der Ansicht führen, dafs ersterer eine Epigenie des letzteren sei; nur dafs man die Schwefelsäure-Bildung von sublimirtem und an der Atmosphäre gesäuertem Schwefel ableitete *).

Da wir aus Gründen, welche später zur Erörterung kommen, die Existenz gediegenen Schwefels im Innern der Erde nicht annehmen können: so müssen wir die Bildung der Schwefelsäure durch Verbrennung sublimirten Schwefels in Zweifel ziehen. Consequenter Weise können wir selbst die Exhalationen schwefliger Säure aus Kratern nur einer Röstung von Schwefelmetallen zuschreiben.

Da der Gyps weder als Gemengtheil krystallinischer Ge-

---

*) Leop. von Buch in Poggend. Annal. Bd. III. S. 78. — Nicht so klar haben Andere diese Verhältnisse sich gedacht. So läfst Voltz (v. Leonh. und Bronn Jahrb. 1831. S. 178) schwefelsaure Dämpfe wirken, die auch Kochsalz, Magnesia und öfters Metalle, wie Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd u. s. w., mitunter sehr vorwaltend, enthielten, so dafs ihre Thätigkeit oft ausschliefslich Dolomite oder Erzlager, statt Gyps, erzeugte, oft auch beide zugleich. —

In der That, es gehört eine starke Einbildungskraft dazu, sich Processe dieser Art zu denken. Schwefelsaure Dämpfe sollen Kochsalz, Magnesia u. s. w. mit sich führen, ohne sich die Freiheit zu nehmen, daraus Glaubersalz und Bittersalz zu bilden. Wenn man die chemischen Gesetze auf den Kopf stellt, so kann man Alles und Nichts erklären.

Digitized by

steine, noch als Gangmasse in Gesteinsgängen vorkommt: so kann man ihn nicht für eine ursprüngliche Bildung halten.

Man wird nicht einwenden, dafs er, auf Wackegängen und in Wacke eingewachsen (*Siegen*), auf Trümmern in Grauwacke (Grube *Elisabeth* auf dem *Harz*) u. s. w. gefunden wird; denn das Eindringen gypshaltiger Gewässer in solche Räume erklärt genügend dieses Vorkommen. Könnte noch ein Zweifel obwalten, so würden die Gypsspathkrystalle, welche sich in den Blasenräumen alter Hüttenschlacken und auf Grubenholz, so wie auf alten Kleidungsstücken (Grube *Teufelsgrund* im *Münsterthal* in *Baden*) finden, diesen Zweifel völlig beseitigen.

Eben so wenig kann man das ziemlich häufige Vorkommen des Gypses auf Erzlagerstätten in Begleitung mit den verschiedenartigsten Erzen, wie Eisenstein, Kupfererz, Bleiglanz, Zinnerz, Blende u. s. w. als einen Beweis für seine plutonische Entstehung gelten lassen. Selbst wenn diese Erze insgesammt plutonische Erzeugnisse sein könnten, so ist es doch leicht begreiflich, wie, nach Ausfüllung der Gangspalten mit eruptiven Massen, gypshaltige Wasser durch Zwischenräume eindringen konnten. *Zacatecas* in *Mexico* liefert in dieser Beziehung unverwerfliche Zeugnisse, indem die Gypskrystalle auf den dortigen Erzgängen im Dioritgebirge, in Drusenräumen der Gänge, in o b e r e n Teufen, in Rissen von Bergwänden, und als neueres Erzeugnifs im „alten Manne“ angetroffen werden. Wäre der Gyps aus der Tiefe gekommen, so wäre nicht zu begreifen, wie er nur in oberen Teufen erscheinen könnte. In Gruben, in denen Kupferkies, Schwefelkies u. s. w., der eindringenden atmosphärischen Luft ausgesetzt, sich säuern, sind, wenn kalkhaltige Gesteine vorhanden, alle Bedingungen zur Bildung von Gyps gegeben. Die grünlichen, bläulichen, röthlichen Färbungen mancher Gypskrystalle in Erzgängen zeigen nur zu deutlich den Ursprung von gesäuerten Schwefelmetallen.

Selbst das Vorkommen des Gypses in Spalten, Drusenräumen und Klüften eruptiver oder sogenannter metamorphosirter Gesteine, wie im Porphyr, Basalt, Diorit, Granit, Glimmerschiefer, bietet keine anderen Verhältnisse dar, als das im aufgeschwemmten Lande. Ueberall wo gypshaltige Wasser

Digitized by Google

eindringen und allmählig verdunsten konnten, setzte sich Gyps ab.

Als ich unlängst mit einem berühmten Geologen über die Entstehung des Gypses sprach, räumte derselbe in Beziehung auf den wasserhaltigen Gyps die vorstehenden Schlüsse ein; aber was den wasserfreien Gyps, den Anhydrit betrifft, sagte er, so könnte er sich von dessen eruptiver Bildung nicht lossagen.

Es ist sonderbar, dafs beim Gyps die Gegenwart oder Abwesenheit des Wassers über seinen neptunischen oder plutonischen Ursprung entscheiden soll, während dieselben Ultraplutonisten keinen Anstand nehmen, die wasserfreien Silicate (Feldspath, Augit, Hornblende u. s. w.) wie die wasserhaltigen, die Zeolithe, zu den plutonischen Bildungen zu zählen. Ehe wir dieſs weiter beleuchten, wollen wir das Vorkommen des Anhydrits betrachten.

Wo der Gyps in nur etwas gröfseren Tiefen untersucht worden ist, besteht er nicht mehr aus wasserhaltigem, sondern aus Anhydrit. Dieſs gab zur Vermuthung Anlafs, ein grofser Theil des Gypses sei nicht ursprünglich gebildet, sondern erst aus Anhydrit an der Berührung mit der Atmosphäre gebildet worden. Dafs sich diese Wirkung bisweilen doch noch so tief erstreckt, hielt man, bei der grofsen Zerklüftung und Zerrissenheit dieser Gebirgsmassen, welche der Atmosphäre einen freien Zugang in beträchtliche Tiefen eröffnet, nicht für auffallend *).

Blum **) führt mehrere Beispiele von Umwandlungen des Anhydrits in Gyps an. So findet sich z. B. ein sehr grobkörniger Anhydrit, in welchem sich nicht allein die einzelnen Individuen sehr gut von einander unterscheiden, sondern auch die Durchgänge deutlich erkennen lassen, mit Glimmer gemengt, zwischen Glimmerschiefer liegend, im *Canaria*-Thale in der *Schweiz*. Dieser Anhydrit ist da, wo er zu Tage ausgeht, auf einer Strecke weit in Gyps umgewandelt: ein Vorkommen, worauf Rengger ***) schon aufmerksam gemacht

*) De la Beche Geognos. von v. Dechen S. 578.

**) A. a. O. S. 24.

***) Beiträge zur Geognosie Bd. I. S. 42 ff.

Digitized by

hat. Nach den Beobachtungen J. v. Charpentier's *) ist aller Gyps, welcher bei *Bex* an der Oberfläche, oder nur durch Rasen bedeckt, vorkommt, durch Umwandlung aus Anhydrit entstanden. Es giebt sogar Stücke, an welchen man diesen Uebergang wahrnehmen kann. Den reinen Anhydrit findet man stets im Innern des Gebirges, oder in solchen steilen Gegenden, wo Einstürze das Innere des Gesteins entblöfsen, wie zu *Sublin, Bouillet* u. s. w. In allen Stollen und Strecken, die man in das dortige Gypsgebirge treibt, besteht die Gebirgsart vom Tage herein aus Gyps, während der Anhydrit sich erst findet, wenn man 60 bis 100 Fufs in das Innere gelangt. Aehnliches hat v. Alberti im südwestlichen Deutschland in der Muschelkalk-Gruppe beobachtet **).

Stromeyer fand im faserigen Anhydrit von *Ilfeld* ***), aufser wasserhaltigem schwefelsaurem Kalke, 0,04 Proc. Bitumen und 0,087 Kohlensäure. Unmöglich könnte sich jenes in einem Anhydrit erhalten haben, welcher der Hitze ausgesetzt gewesen wäre, da bekanntlich Gyps durch Kohlenstoffhaltige Substanzen in der Hitze sehr leicht zersetzt wird. Anhydrit findet sich häufig auf Erzgängen. Ist es nun, wie wir später sehen werden, keinem Zweifel unterworfen, dafs die letzteren, mit sehr wenig Ausnahmen, auf nassem Wege entstanden sind: so kann der mit Erzen vorkommende Anhydrit auch keine andere Entstehung haben. Im *Lüneburgischen* kommt er in krystallinischen, mit Gyps fest verwachsenen Massen und in verlängerten Krystallen auf drusenartigen Räumen in Gyps vor. Bildungen in Drusen können aber nur auf nassem Wege gedacht werden.

Künstlich hat man bis jetzt noch nicht krystallisirten Anhydrit dargestellt. Wird Gyps bis zu 80° R. erhitzt, so verliert er die Hälfte seines Krystallwassers, oder 10,4 Proc.; bei 105°,6 verliert er auch die andere Hälfte und zerfällt zu Pulver.

Als gypshaltiges Wasser in einem Dampfkessel von eini-

---

*) v. Leonhard's Taschenbuch u. s. w. 1821. Bd. XV. S. 336 ff.

**) Beitrag zu einer Monographie des bunten Sandsteins, Muschelkalks und Keupers u. s. w. 1824. S. 62 u. 69.

***) Schweigg. Journ. Bd XIV. S. 375.

Digitized by

gen Atmosphären Druck angewendet wurde, setzte sich während des Wegkochens des Wassers ein körniges Pulver ab, welches, nach Johnston's Analyse, schwefelsaurer Kalk mit 6,2 Proc. Wasser war.

Verhältnisse dieser Art sind im Mineralreiche nicht zu vermuthen, obwohl nicht zu bezweifeln ist, dafs Gyps, welcher sich in einer Tiefe befände, wo die Temperatur 105,6 ist, in Anhydrit umgewandelt werden würde. Jener Gyps im Dampfkessel scheint indefs einen Wink zu geben, welche Wirkung der Druck auf den Wassergehalt des Gypses ausübt; obwohl nicht zu übersehen ist, dafs die Temperatur allein, welche in jenem Dampfkessel, bei einem Drucke von einigen Atmosphären, über 80° R. steigen mufste, schon mehr, als die Hälfte des Krystallwassers in dem, in gewöhnlicher Temperatur krystallisirten Gypse ausgetrieben, oder vielmehr aufzunehmen, verhindert haben kann.

W. Haidinger führt an*), dafs die stark zusammengedrückten Ueberreste der Räume, welche früher Steinsalz enthalten hatten, und die man im *Kolowrat* Schachtricht zu *Hall* in *Tyrol* findet, nun von Anhydrit in körniger Zusammensetzung, gewöhnlich nur drei oder vier Individuen in einem derselben, erfüllt seien.

Da Haidinger ein viel zu genauer Beobachter ist, als dafs man an der Wahrheit dieser Entdeckung zweifeln könnte: so scheint, dafs dadurch das Räthsel der Lösung nahe gebracht werden dürfte.

Die Chemie bietet mehrere Beispiele dar, wie Salze unter verschiedenen Umständen mit und ohne Krystallwasser krystallisiren können. So bilden sich aus einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron, bei einer Temperatur von + 20° bis 32° R., grofse wasserfreie Krystalle dieses Salzes. Wird die in der Wärme gesättigte Auflösung so abgekühlt, dafs sie zwischen + 12 und 24° zu krystallisiren anfängt, so schiefst das schwefelsaure Natron mit dem gröfsten Wassergehalte an. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Kochsalz. Kry-

*) Holger's Zeitschrift für Physik u. verwandte Wissenschaften. Bd. IV. Heft 4. S. 225 ff.

stallisirt es in gewöhnlicher Temperatur, so nimmt es kein Krystallwasser auf; krystallisirt es hingegen bei einer Temperatur von — 8° bis — 12°, so enthält es, nach Fuchs 62, nach Mitscherlich 38 Proc. Krystallwasser.

Diese Erscheinungen lassen schliefsen, dafs auch der schwefelsaure Kalk, je nach Verschiedenheit der Umstände, bald mit, bald ohne Krystallwasser aus einer wässerigen Auflösung krystallisiren könne. Jene Erfahrungen machen es wahrscheinlich, dafs diese verschiedenen Umstände, in stärkerem oder schwächerem Drucke zu suchen sein dürften *).

Was den Druck betrifft, der bei der Krystallisation des Anhydrits in der Natur gewirkt haben könne, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden. Denkt man sich einen See mit einer gesättigten Gyps-Lösung von 320 Fufs Tiefe erfüllt, so ist der auf dem Boden krystallisirende schwefelsaure Kalk einem Drucke von 10 Atmosphären ausgesetzt. Sollte dieser Druck zur Krystallisation eines wasserfreien Gypses hinreichen, so würde Anhydrit entstehen, der, wenn die Lösung gleichzeitig mit Kochsalz gesättigt wäre, mit diesem Salze krystallisirte. Hielte dieser See überdiefs Thon in Suspension, so würde sich Salzthon, ein Gemenge aus Anhydrit, Kochsalz und Thon, bilden.

Ein anderer Fall kann gedacht werden, wenn eine Gyps-Lösung unter dem Drucke sedimentärer Gebilde krystallisirt. Haben diese Gebilde ein specifisches Gewicht von 2,5, so ist der Druck einer Schicht von nahe 13 Fufs Mächtigkeit gleich dem einer Atmosphäre; in diesem Falle würde also schon eine Mächtigkeit von 130 Fufs hinreichen, um einen Druck von 10 Atmosphären hervorzubringen.

Es möge nun aber der Druck, oder eine andere Ursache sein, welche die Krystallisation des Gypses im wasserfreien Zustande bewirkt; defshalb, weil der Anhydrit kein Wasser hält, annehmen zu wollen, dafs er sich auf feuerflüssigem

*) Ich habe einen Apparat construirt, in welchem es hoffentlich gelingen wird, eine Gyps-Lösung unter höherem Drucke, mindestens unter 10 Atmosphären-Druck, abzudampfen. Sollte auf diese Weise ein wasserfreier Gyps dargestellt werden: so würde ich das Resultat meiner Versuche in einem Nachtrage mittheilen.

Wege gebildet habe, würde dieselbe Schlufsfolge sein, als wenn man wasserfreies schwefelsaures Natron, von dem man nicht wüfste, auf welchem Wege es in diesem Zustande zur Krystallisation gekommen wäre, für eine Bildung auf feuerflüssigem Wege halten wollte.

Das Vorkommen des Anhydrits in Begleitung mit Steinsalz, in Formationen, deren sedimentäre Bildung niemals in Zweifel gezogen worden ist, führte, da man die Entstehung des ersteren auf nassem Wege für eine Unmöglichkeit hielt, zu der Ansicht seines späteren Eindringens. Die Umwandlung des Kalkes in Gyps durch, in der Urzeit vulkanisch ausgebrochene, schwefelsaure Dämpfe, ist, sagt v. Humboldt *), mit dem Eindringen von Steinsalz und Schwefel (letzterer aus schwefelhaltigen Wasserdämpfen niedergeschlagen) verwandt. Nach ihm ist an beiden Abhängen der *Pyrenäen* der Zusammenhang des Diorit- (und Pyroxen-?) Gesteins mit dem Auftreten der Dolomite, des Gypses und des Steinsalzes nicht zu bezweifeln **). V. Leonhard ***) läfst die Entstehung dieser Gypsmassen am Fufse der *Pyrenäen* in die Zeit des Hervorbrechens Hornblende-reicher Felsarten fallen, und bezieht sich auf ähnliche Phänomene am Fufse der *Schweizer-Alpen*. Nach ihm wurden Gyps und Steinsalz erst nach Erhebung der sogenannten primitiven Gebilde durch Spalten emporgedrängt.

Nicht blofs das im Anhydrit fehlende Krystallwasser war es, welches die Geognosten zu seiner plutonischen Bildung geführt hat, sondern mehr noch waren es die Störungen der Schichten-Verhältnisse, die Verrückungen und Verwirrungen, selbst Zusammendrückungen ganzer Gebirgs-Massen in den Umgebungen des Gypses †); denn hier ist es der wasserhaltige Flötzgyps, dem diese Wirkungen zugeschrieben werden.

Sehr bestimmt spricht sich hierüber der verstorbene Fr. Hoffmann aus ††). „Was ich," sagt er, „im übrigen Theile des *norddeutschen* Flötzgebirges von den Verhältnissen

---

*) Kosmos Bd. I. S. 278.

**) Ebend.

***) Grundzüge der Geologie und Geognosie. 3te Aufl. S. 271.

†) v. Leonhard a. a. O. S. 275.

††) Poggend. Annal. Bd. III. S. 34.

Digitized by

einer eigenthümlichen Gyps-Formation zu entdecken glaubte, welche mindestens unter dem bunten Sandsteine hervorgetreten, erst nach der Vollendung der Flöz-Gebirgsarten erschien, begründete in mir die Ansicht, welche dieser Gyps-Bildung in unserem Vaterlande denselben Einfluſs auf die letzte Gestaltung der Erdoberfläche zuzuschreiben geneigt ist, welchen Herr von Buch in den *Alpen*, im *niederrheinischen* Schiefergebirge, auf dem *Thüringer Walde* und an den Rändern des *Harzes* von den Augitporphyren so scharfsinnig und umfassend erwiesen hat. Auch in den *Weser*-Gegenden fand ich Spuren ihrer einflufsreichen Erscheinung, auch hier fand ich Gyps-Stöcke, da wo das Gebirge am tiefsten aufgeschlossen erscheint, wo es erweislich durch spätere Zerreifsungen den ursprünglichen Verband seiner Schichten verloren hat: so in der Tiefe des *Pyrmonter* Thals, ebenso in dem gleichgestalteten *Kesselthale* von *Driburg*.

Wenn Hoffmann nicht von einem Hervortreten unter dem bunten Sandsteine gesprochen hätte, so könnte man glauben, er habe das Gleichnifs mit den Augitporphyren nur darum gewählt, um ähnliche, aber von ganz ungleichen Ursachen herrührende Erscheinungen zu bezeichnen. Wo aber von hervortretenden Gebirgsmassen die Rede ist, da sind wir im plutonischen Gebiete. Wir wissen daher wirklich nicht, ob sich Hoffmann zwischen dem Hervortreten einer krystallinischen Gebirgsart und eines krystallinischen, aber wasserhaltigen Salzes, welches bei einer Temperatur von 105° alles Krystallwasser verliert, noch einen Unterschied gedacht hat. Geht man so weit in den ultraplutonischen Ansichten, so wird es kaum irgend eine Erscheinung in der Geologie geben, die man nicht den unterirdischen Mächten zuschreiben könnte.

Nächst dem Kochsalze ist der Gyps, als Gebirgsart, das löslichste unter den in der Natur vorkommenden Salzen. Er tritt in solcher Menge auf, dafs er da, wo er vorkommt, Einfluſs auf die Gestaltung der Oberfläche hat. Er bildet Hügel und kleine Berge, die aus flachen Gegenden und aus Ebenen, bald sanft, bald ziemlich steil und, besonders im Vergleiche zu ihren Umgebungen, sich manchmal ansehnlich hoch erheben.

Hier ist dieses in 400 Th. Wassers lösliche Salz der auflösenden Wirkung der Meteorwasser völlig Preifs gegeben.

Digitized by

Nehmen wir 3 Fufs für die mittlere jährliche Regenmenge an, so ergiebt sich, dafs, wenn das auf einen Gypsberg fallende Meteorwasser sich ganz mit Gyps sättigt und ihn blofs auf der Oberfläche auflöst, nahe ½ Linie jährlich von demselben abgenagt werde. Unter dieser Voraussetzung würde ein, 100 Fufs hervorragender, Gyps-Berg blofs durch Auflösung in 28800 Jahren geebnet werden. Da indefs die mechanische Fortführung durch Gewässer unstreitig viel bedeutender ist, als die chemische durch Auflösung: so ist klar, dafs ein solcher Gyps-Berg in einem viel kürzeren Zeitraume verschwinden würde.

Dieser Flötz-Gyps ist sehr zerklüftet; die Meteorwasser dringen daher auch in das Innere, wo sie, in vielfacher Berührung mit dem Salze, Gelegenheit haben, sich damit zu sättigen. Sind die benachbarten Schichten nicht, oder weniger zerklüftet, so können sogar die in den Umgebungen niedergehenden Meteorwasser in den Gyps dringen, so dafs bei weitem mehr als ½ Linie jährlich davon aufgelöst und fortgeführt wird. Daher denn auch die grofsen Höhlen im Innern vieler Gyps-Felsen und die Erdfälle auf ihnen.

Sind endlich die Gyps-Flötze mit anderen sedimentären Gebilden bedeckt, und gelangen zu ihnen Tagewasser: so ist klar, wie sie nach einer längeren oder kürzeren Reihe von Jahren völlig weggewaschen werden können. Was ist dann natürlicher, als dafs die darüber liegenden Schichten sich senken und dadurch Störungen der Schichten-Verhältnisse u. s. w. bewirkt werden? — Wo die Unterlage weggewaschen wird, da sinkt's und bricht's, wo der Gyps nicht vorhanden ist, oder nicht weggewaschen werden kann, da bleibt alles ruhig liegen.

Es ist sonderbar, wie man, auf dem ultraplutonischen Standpuncte stehend, Veränderungen und Wirkungen, welche zwar im kleinen Mafsstabe, aber ununterbrochen fort statt haben, übersieht und, gleichsam ungeduldig wegen der langen Zeitdauer, Zuflucht nimmt zu imaginären Wirkungen, die über Nacht erfolgen sollen. Hoffmann bemerkt an der angeführten Stelle: „dafs die Ausdehnung der dortigen Gyps-Massen unter der Oberfläche bedeutender sein mufs, als uns bei ihrer flüchtigen Betrachtung erscheint, geht schon aus dem reichen

Digitized by

Gyps-Gehalte der *Driburger* Quellen hervor, welche Krystalle von Frauenеis in grofser Menge in den Klüften des rothen Mergels absetzen, aus welchem sie hervortreten.“ Wenn einige Quellen solche Auswaschungen bewirken, welche werden die auf grofsen Flächen während Jahrtausenden niedergehenden Meteorwasser, die in einem Gyps-Flötze zusammenfliefsen, hervorbringen? — Hat man daher die entfernteste Veranlassung, plutonische Wirkungen anzusprechen? *) —

Vielleicht macht man noch die Einwendung, dafs das Hauptkennzeichen sedimentärer Bildungen, Schichtung, dem Gypse fehle. Können wir aber überhaupt bei krystallinischen Massen von Schichtung, von einer Erscheinung sprechen, die nur einem mechanischen Absatze eigen ist? — Chemische Niederschläge aus wässerigen Auflösungen folgen ganz anderen Gesetzen, als mechanische aus Flüssigkeiten, worin kleine Theilchen schweben. Wir sehen bei Krystallisationen, dafs sich die Krystalle vorzugsweise an Hervorragungen, an Stangen oder Rechen, wie die Vitriole, an Fäden, wie der Candiszucker, ansetzen. Ist eine krystallisirende Flüssigkeit, z. B. eine Eisenvitriol-Lauge, trübe: d. h. schweben aufser dem im Wasser aufgelösten Vitriole, kleine Theilchen, etwa Ocherschlamm, in demselben: so bilden sich keineswegs abgesonderte Lagen von Krystallen und von mechanischen Sedimenten; sondern jene setzen sich an den Wänden, an den Rechen, an Hervorragungen an, während diese wahre Schichten auf dem Boden bilden.

Wir können demnach bei Gyps, und ebenso wenig bei Steinsalz-Lagern nicht eigentlich von Schichtung sprechen, und noch weniger aus einem Mangel an Schichtung auf eine plutonische Bildung oder wenigstens auf ein späteres Eindringen in das Nebengestein schliefsen **).

---

*) Es ist kaum nöthig zu erinnern, dafs durch unsere Bemerkungen keineswegs die Aufrichtung und Zerreifsung der secundären Schichten des Muschelkalks u. s. w., wovon oben (S. 49) bei den Erhebungsthälern die Rede war, geläugnet werden soll. Nur das stellen wir in Abrede, dafs der Gyps irgend einen activen Antheil daran genommen haben soll; er verhielt sich hierbei gewifs eben so passiv, wie die übrigen Schichten.

**) De la Beche Geognosie von v. Dechen S. 579 u. 580. Den

Digitized by Google

Was von den Ansichten überhaupt zu halten sei, welche dem Gypse einen plutonischen Ursprung zutheilen, werden die nachstehenden Versuche zeigen. Wir glauben dem, was v. Humboldt *) bei einer anderen Veranlassung treffend sagt „vielleicht ist es auch hier noch nicht nothwendig, zu dem alten römischen Ausspruche seine Zuflucht zu nehmen, nach welchem „„vieles Gleiche in der Natur auf ganz verschiedenen Wegen gebildet wird““ in Beziehung auf die angenommene, theils sedimentäre, theils plutonische Bildung des Gypses und Kochsalzes, vollkommen beistimmen zu müssen.

Setzt man zu einer Gyps-Auflösung eine Auflösung eines alkalischen Silicats, so erhält man einen Niederschlag von Kalksilicat und schwefelsaures Alkali, welches in der Auflösung bleibt. Dieser einfache Versuch zeigt, dafs, wenn in einem krystallinischen Gesteine Schwefelsäure, Kieselsäure, ein Alkali und Kalk in gegenseitiger Verbindung sich befinden, und die Schwefelsäure nicht mehr beträgt, als das Alkali sättigen kann, durch Auslaugen mittelst Wasser, nichts anderes als ein schwefelsaures Alkali extrahirt werden kann, vorausgesetzt, dafs ein solches Auslaugen möglich ist, und nicht durch einen glasartigen Zustand des Gesteins verhindert wird. Gyps kann nur dann ausgelaugt werden, wenn das Alkali nicht zur Sättigung der Schwefelsäure hinreicht.

Wir haben nicht zu fragen, in welchen Verbindungen sind jene Säuren mit jenen Salzbasen; es genügt für unsern Zweck, zu wissen, dafs Wasser die stärkere Säure, die Schwefelsäure, in Verbindung mit der stärkeren Basis, mit dem Alkali, auszieht, und die schwächere Säure, die Kieselsäure, in Verbindung mit Kalk als eine un- oder höchst schwerlösliche Verbindung zurückbleibt. Es ist indefs wohl nicht zu zweifeln, dafs auch in dem Gesteine selbst schwefelsaures Alkali

---

obigen Bemerkungen gemäfs, stimmen wir mit dem, was hier gesagt wird, „dafs bei dem vielfach unregelmäfsigen und ungeschichteten Vorkommen des Gypses und des Steinsalzes beide Substanzen nicht ohne Einschränkung als das Product eines gewöhnlichen Niederschlags aus Gewässern angesehen werden können“ überein, wenn jene Einschränkung sich auf den Unterschied zwischen einem mechanischen und chemischen Absatze bezieht.

*) A. a. O. S. 277.

Digitized by Google

und kieselsaurer Kalk und nicht schwefelsaurer Kalk und kieselsaures Alkali neben einander bestehen. Dafür spricht wenigstens die schon angeführte Thatsache, dafs Gyps nicht als Gemengtheil krystallinischer Gesteine gefunden wird.

Es verbinden sich 1 Th. Schwefelsäure mit 1,17 Th. Kali oder mit 0,78 Th. Natron; wenn daher das Kali wenigstens das 1,17fache und das Natron wenigstens das 0,78fache von der Schwefelsäure in einem krystallinischen Gesteine beträgt: so kann kein schwefelsaurer Kalk vorhanden sein.

Unter allen Fossilien enthalten die vorhin genannten: der Nosean, Hauyn und Lasurstein, die gröfste Menge Schwefelsäure. Nach Varrentrapp's Analysen ist das Natron im Nosean vom *Laacher See* das 1,9fache, im Lasurstein das 1,5fache und im Hauyn von *Niedermendig* das 0,72fache von der Schwefelsäure. In den beiden ersteren ist daher bei weitem mehr Natron vorhanden, als zur Sättigung der Schwefelsäure erforderlich ist; letztere kann daher nur an jenes Alkali gebunden sein. Im Hauyn hingegen ist das Natron in einer etwas geringeren Menge vorhanden, als zur Sättigung der Schwefelsäure erforderlich ist; $\frac{1}{14}$ von der 12,602 Proc. betragenden Schwefelsäure mufs daher an Kalk gebunden angenommen werden. Nach L. Gmelin ist im Hauyn von *Marino* das Kali das 1,24fache von der Schwefelsäure, also in gröfserer Menge vorhanden, als zur Sättigung dieser Säure erforderlich ist; letztere kann daher nur mit Kali verbunden sein. Wenn nun in diesen, an Schwefelsäure so reichen Fossilien, mit alleiniger Ausnahme des Hauyn von *Niedermendig*, die Alkalien zur Sättigung dieser Säure hinreichen: so ist diefs bei weitem mehr bei krystallinischen Gebirgsarten zu erwarten, in welchen die Schwefelsäure nur ein sehr geringer Bruchtheil von den Alkalien ist. Wir sind daher berechtigt, den allgemeinen Schlufs zu ziehen, dafs es keine Schwefelsäure-haltige krystallinische Gebirgsart geben wird, in welcher diese Säure an eine andere Basis, als an Alkalien gebunden vorkommen kann.

Dafs sich diefs wirklich so verhält, zeigen die angeführten Versuche Struve's und die Analysen der aus krystallinischen Gebirgsarten kommenden mineralischen und süfsen Quellen. Struve fand nämlich in den wäfsrigen Extracten aus

böhmischen Klingsteinen, aus Feldspathporphyr, Gneifs, Granit u. s. w. die Schwefelsäure blofs an Kali oder Natron, oder an beide zugleich gebunden.

Was die aus krystallinischen Gebirgsarten kommenden Quellen betrifft, so ist klar, dafs die mineralischen unter ihnen, namentlich die Kohlensäuerlinge, welche durchgängig kohlensaure Alkalien, vorzugsweise kohlensaures Natron, enthalten, neben diesem keinen schwefelsauren Kalk in ihrer Mischung haben können. Wenn daher solche Quellen auf Barytsalze reagiren, so ist es schon im voraus entschieden, dafs die Schwefelsäure in ihnen nur an Alkalien gebunden sein kann.

Wenn wir gleichwohl bei solchen Mineralquellen Gyps unter ihren Bestandtheilen aufgeführt finden: so beruht diefs auf einer fehlerhaften Analyse, oder wenigstens auf einer falschen Vertheilung der Säuren und Salzbasen.

Durchläuft man Werke über Mineralquellen, so stöfst man sehr häufig auf diesen Irrthum *). So viel man aus dem Vorkommen der in ihnen angeführten Mineralquellen, unter deren Bestandtheilen Gyps und kein kohlensaures Natron angezeigt ist, schliefsen kann: so dürften wohl die meisten in sedimentären Formationen Ursprung nehmen. Es ist bekannt, dafs die aus salzführenden Schichten (Muschelkalk, bunter Sandstein) kommenden meist mehr oder weniger Gyps halten.

Bei den süfsen Quellen, welche aus krystallinischen Gesteinen kommen, ist nicht so leicht zu entscheiden, ob die vorhandene Schwefelsäure an Alkalien oder an Kalk gebunden ist. Zeigen die Reagentien schwefelsaure Salze an, und scheidet sich beim Kochen des Wassers kein kohlensaurer Kalk ab; reagirt aber oxalsaures Ammoniak im gekochten, wie im ungekochten Wasser: so ist das dadurch angezeigte Kalksalz, wenigstens zum Theil, schwefelsaurer Kalk.

Im entgegengesetzten Falle, wenn die Reagentien Schwe-

*) Meyer und Trommsdorff führen z. B. (1809) unter den Bestandtheilen des *Gasteiner Wildbads*, neben kohlensaurem Natron, schwefelsauren Kalk an; in Hünefeld's Analyse (1828) ist dagegen neben jenem blofs schwefelsaures Natron und kein Gyps aufgeführt.

felsäure anzeigen, und im gekochten Wasser kein Kalk gefunden wird: so kann Gyps nicht vorhanden sein. Findet sich im gekochten Wasser auch keine Magnesia, so kann die Schwefelsäure nur an Alkalien gebunden sein: alles dieses unter der Voraussetzung, dafs die Quellen keine vitriolischen oder Alaun-haltigen sind.

Zeigt Chlorbaryum nur sehr wenig schwefelsaure Salze an; oxalsaures Ammoniak aber, im gekochten Wasser, eine grõfsere Menge Kalk: so kann man mit vieler Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs ein Theil desselben an eine andere Säure gebunden sei. Reagirt gleichzeitig salpetersaures Silberoxyd sehr merklich auf Chlor, so ist mit gutem Grunde zu vermuthen, dafs ein Theil des Calcium mit Chlor verbunden sei.

Andere Kalksalze, wie phosphorsaurer Kalk, salpetersaurer Kalk, Fluorcalcium, sind in der Regel in viel zu geringer Menge vorhanden, als dafs die Reagentien bei blofs qualitativer Prüfung eines Quellwassers, ohne dafs es durch Abdampfen concentrirt wird, reagiren können. Für eine solche Prüfung existiren sie nicht.

Alles was von den Kalksalzen gilt, hat auch Bezug auf die Magnesiasalze. Aufser der kohlensauren Magnesia kann kein anderes Magnesiasalz neben kohlensaurem Natron bestehen. Wie das Kochen eines Wassers und die Prüfung desselben auf Kalk, nach dem Filtriren entscheidet, ob Gyps und Chlorcalcium vorhanden sind: so entscheidet auch die Prüfung des gekochten Wassers auf Magnesia über die Anwesenheit von Bittersalz und Chlormagnesium *).

Ich untersuchte qualitativ 23 süfse Quellen, welche aus

---

*) Wenn wir hier etwas zu sehr in die analytische Chemie eingegangen sind, so möge dieſs damit entschuldigt werden, dafs, der Natur der Sache nach, die Untersuchung der süfsen Quellen für Geologen mehr Interesse, als für Chemiker haben mufs. Für manche unter jenen, welche durch eigene Versuche die Gegenwart oder Abwesenheit löslicher Salze in Gebirgsarten kennen lernen wollen, dürften obige Bemerkungen dahin deuten, was und wie viel aus qualitativen Prüfungen, worauf man kaum eine halbe Stunde zu wenden braucht, geschlossen werden könne.

Digitized by Google

krystallinischen Gesteinen kommen, und wählte hierzu die nächsten Gegenden meines Wohnorts, wo diese Gesteine in gröfseren Massen auftreten und nicht von sedimentären Formationen bedeckt sind: nämlich die Feldsteinporphyre zu *Münster am Stein* bei *Kreuznach*, des *Donnersberges* in *Rheinbaiern* und in der Umgegend von *Heidelberg*, so wie die Granite und Syenite des *Odenwaldes* an der *Bergstrafse*. Nur zwei unter diesen süfsen Quellen zeigten schwache Spuren von schwefelsauren Salzen, und da dieselben Kalk enthielten, welcher im gekochten, wie im ungekochten Wasser nachgewiesen werden konnte: so ist nicht zu zweifeln, dafs in diesen beiden Spuren von schwefelsaurem Kalk vorhanden waren. Alle übrigen reagirten aber nicht im mindesten auf Barytsalze.

Was jene beiden Quellen betrifft, welche Spuren von schwefelsaurem Kalke zeigten, und wovon die eine, das *Carlshaller* Brünnchen, oberhalb *Carlshall*, auf dem rechten *Nahe-Ufer*, unmittelbar aus dem Porphyr, und die andere aus dem Granit am Ende von *Weinheim*, auf der rechten Bachseite des *Birkenauer* Thals, kommt: so mufs ich es dahin gestellt lassen, ob der schwefelsaure Kalk nicht von zersetztem Eisen- oder Kupferkies herrührt. Nicht sehr weit von jenem Brünnchen, im *Rheingrafenstein*, kommen Kupferkiese vor, worauf früher Bergbau getrieben wurde. Es ist aber nicht zu übersehen, dafs gerade die, aus dem ehemaligen Stollen dieser Kupfergrube ausfliefsenden, Gewässer keine Spur von schwefelsauren Salzen zeigten. Hinsichtlich der süfsen Quelle bei *Weinheim* ist zu bemerken, dafs nicht weit von ihr entfernt Syenit ansteht, welcher viel Eisenkies eingesprengt enthält.

Da bei weitem die Mehrzahl unter jenen süfsen Quellen auf schwefelsaure Salze gar nicht reagirten: so ist dadurch die Abwesenheit des schwefelsauren Kalkes nachgewiesen.

Ich kann bei dieser Gelegenheit nur den Wunsch aussprechen, dafs es anderen Chemikern, welche in der Nähe krystallinischer Gebirge wohnen, gefallen möchte, ähnliche Untersuchungen mit süfsen Quellen, welche nachweisbar aus denselben kommen, anzustellen. Keine Untersuchungen sind einfacher und mehr geeignet, nach Plinius's bekanntem Satze (S. 225), die in krystallinischen Gesteinen vor-

Digitized by

kommenden und durch Wasser extrahirbaren Salze kennen zu lernen, als solche Prüfungen. Die der süfsen Quellen haben offenbar Vorzüge vor denen der mineralischen, da bei jenen leichter zu ermitteln ist, ob sie wirklich aus krystallinischen Gesteinen kommen, oder ob sie ihre Bestandtheile zum Theil sedimentären Formationen entnehmen, welche entweder mit jenen wechseln, oder jene bedecken.

Die süfsen Quellen, welche an den Abhängen der Gebirge sich finden, sind meist Gebirgsquellen (S. 34), d. h. solche, welche von oben herabfliefsen. Kann nachgewiesen werden, dafs oberhalb ihres Ausflusses keine sedimentären Bildungen vorkommen, und zeigt ihre niedere Temperatur, im Verhältnisse zur mittlern des Ortes ihres Vorkommens, dafs sie auf ihrem Laufe nicht tief in das Innere des Gesteins eindringen: so ist man völlig sicher, dafs sie ihre Bestandtheile nur den krystallinischen Gebirgen entnehmen, an deren Fufse sie hervorkommen.

Obgleich wir oben (S. 367) nachgewiesen haben, dafs die Mineralquellen in den Umgebungen des *Laacher See's* ihre Bestandtheile hauptsächlich aus den dortigen basaltischen Gesteinen ziehen: so bleiben doch, wenn wir daraus auf die löslichen Bestandtheile derselben schliefsen wollen, Zweifel übrig, da diese Quellen meist aus Spalten des Uebergangsgebirges aufsteigen. So könnte wohl die geringe Menge schwefelsauren Natrons und eben so auch das Kochsalz aus diesem Gebirge kommen, während die Carbonate und insbesondere das kohlensaure Natron von den basaltischen Gesteinen abstammen.

Süfse Quellen, welche nachweisbar aus Basalt kommen, würden in dieser Beziehung sicherere Anhaltepuncte, als jene mineralischen darbieten. Es ist indefs in hiesiger Gegend meist schwierig, mit Gewifsheit zu ermitteln, ob diese oder jene, aus basaltischen Gesteinen hervorkommende Quelle auf ihrem unterirdischen Laufe nicht sedimentäre Gebilde durchfliefst. Unsere Basalte bilden einzelne Kegel, an welchen sich das Uebergangsgebirge oft bis zu grofser Höhe hinaufzieht, so dafs nur der Gipfel dasselbe überragt. Quellen, welche über der Grenze dieses Gebirges entspringen, und deren Bestandtheile allerdings nur vom Basalte herrühren können, sind sel-

ten. Die letzten basaltischen Ausläufer des *Siebengebirges*, *Bonn* gegenüber, aus welchen mehrere süfse Quellen kommen, sind, wie einige Thäler in jenem Gebirge selbst, mit tertiären Schichten bedeckt, so dafs zweifelhaft bleibt, welche Bestandtheile der Quellen diesen Schichten, und welche dem Basalte zukommen. Nichts desto weniger habe ich folgende Quellen untersucht, unter denen e i n e entschieden aus dem Basalte kommt.

1) Eine süfse Quelle bei *Limbrich* unterhalb des basaltischen *Finkenberges*, in einer Grotte.

2) Desgleichen in *Küdinghofen*, unterhalb der Basaltbrüche, in einer Grotte.

3) Ein ungefähr 30 Fufs tiefer Brunnen in *Küdinghofen*.

4) Wasser aus dem *Ankerbach*, der durch *Ramersdorf* fliefst, und in *Ober-Holtorf* aus dem tertiären Gebiete entspringt. Er setzt viel Eisenocher ab.

5) Eine süfse Quelle, nordöstlich von *Ramersdorf*, am Fufse des basaltischen *Ennerts*.

6) Eine süfse Quelle unterhalb der basaltischen *Cafsler Ley*, in einer Grotte.

7) Ein Senkbrunnen, ungefähr 25 Fufs tief, im Basalte auf dem Rücken des *Petersberges*, in der Nähe der Kapelle.

Alle diese Gewässer reagirten auf salpetersaures Silberoxyd, Aetzammoniak, Chlorbaryum, oxalsaures und phosphorsaures Ammoniak. Durch die beiden letzteren Reagentien wurden sie sowohl frisch, als nach dem Kochen getrübt; im letzteren Falle jedoch schwächer. Die Trübung durch oxalsaures Ammoniak im gekochten und filtrirten Wasser war stets stärker, als durch Chlorbaryum. Der Kalk im gekochten Wasser kann also nicht blofs an Schwefelsäure gebunden sein; mit grofser Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, dafs ein Theil desselben (als Calcium) an Chlor gebunden sei. No. 3, 4 u. 6 trübten sich stark beim Kochen und enthielten daher ziemlich viel Bicarbonate von Kalk und Magnesia, die übrigen viel weniger. In einigen dieser Gewässer war die Reaction des phosphorsauren Ammoniaks im gekochten Wasser sehr schwach, so dafs in ihnen Magnesia vorzugsweise nur als Bicarbonat vorhanden zu sein scheint.

Digitized by

Demnach sind Chlorcalcium, Chlormagnesium und ohne Zweifel auch Chlornatrium, so wie schwefelsaurer Kalk nebst etwas kohlensaurem Kalke und kohlensaurer Magnesia die Hauptbestandtheile der untersuchten Quellen. Diejenigen, welche aus Basalt kommen, der mit der Braunkohlen-Formation bedeckt ist, zeigten die stärksten Reactionen, weil wahrscheinlich ein Theil der Bestandtheile von letzterer herrührt. Die gröfsere Menge schwefelsaurer Salze mag namentlich diesen Ursprung haben, um so mehr, da jene Formation so reich an Eisenkies ist, dafs darauf zwei Alaunwerke betrieben werden.

Das Wasser des Brunnens No. 3 rührt ohne Zweifel vom *Rheine* her, obwohl dieser etwa $\frac{1}{2}$ Meile davon abliegt; denn es verhielt sich ganz so, wie das Wasser der hiesigen Brunnen. Es enthielt viel mehr Chlorüre, schwefelsaure Salze und erdige Bicarbonate, als die übrigen Wasser *).

Was den Gyps in den Quellen betrifft, an deren Bildung ohne Zweifel die Braunkohlen-Formation Antheil hat: so ist es sehr wahrscheinlich, dafs die schwefelsauren Salze, welche die Gewässer aus dieser Formation aufnehmen, einen Theil des Chlorcalcium, das sie später aus dem Basalte extrahiren, zersetzen und so Gyps bilden. Dieser Sache weiter nachzuforschen, konnte für unsern Zweck kein Interesse haben.

Das Brunnenwasser auf dem *Petersberg* zeigte überhaupt nur schwache Reactionen und nur eine geringe Spur von Gyps; da es indefs einen fauligen Geruch hatte, so könnte sich die Schwefelsäure durch Oxydation von Schwefelwasserstoff gebildet haben. Dieser Schwefelwasserstoff, den auch salpetersaures Silberoxyd durch Bräunung anzeigte, dürfte eine Folge der Cultur eines Bauerngutes auf der Platte dieses Berges

*) Diefs führt wieder auf den räthselhaften Ursprung der Kohlensäure in den Senkbrunnen im *Rheinthale* hiesiger Gegend, wovon schon oben (S. 351) die Rede war. Da die Basalte, aus denen obige Quellen kommen, in einem sehr zersetzten Zustande sich befinden, indem sie mit Säuren stark brausen: so scheint es nicht an kohlensaurem Kalke zu fehlen. Wenn demnach die durch die Klüfte des Basalts dringenden Gewässer viel weniger davon aufnehmen, als das durch den Sand und das Gerölle filtrirende Rheinwasser: so scheint diefs von der geringeren Menge freier Kohlensäure herzurühren, welche in jenen enthalten ist.

Digitized by

sein. Die Gegenwart des Chlorcalcium in diesem, so wenig Bestandtheile enthaltenden Wasser ist gewifs nicht in Zweifel zu ziehen.

Folgende süfse Quellen, welche sich im *Siebengebirge* selbst finden, wurden gleichfalls qualitativ untersucht:

8) Am *Quegstein*, nahe am *Wintermühlenhofe*, aus dem Braunkohlensandsteine hervorkommend. Da dieser vom Trachytconglomerat bedeckt ist, so nimmt die Quelle ihre Bestandtheile wahrscheinlich aus beiden Gebilden.

9) *Kunterbrunnen*, eine im Trachytconglomerate aufsteigende Quelle.

10) Wasser aus einem Sumpfe auf dem zwischen *Röttchen* und der *Perlenhard* heraufkommenden und am Fufse des *Lohrberges* nach der *Löwenburg* führenden Wege. Es entspringt höchst wahrscheinlich im Trachyt.

11) Eine Quelle in der Nähe des *Löwenburgerhofes*, am nordwestlichen Fufse der sich 400 Fufs hoch darüber erhebenden Kuppe der doleritischen *Löwenburg*.

12) Eine zweite Quelle etwas unterhalb der vorigen. Diese beiden Quellen kommen unzweifelhaft aus dem Dolerit.

13) Eine Quelle in dem Thale, welches sich von der *Löwenburg* nach *Röhndorf* herabzieht, oberhalb des *Külsbrunnen*. Sie kommt wahrscheinlich gleichfalls aus dem Dolerit.

14) *Külsbrunnen* aus dem Trachyt und Trachytconglomerat hervorkommend.

15) Ein Quelle am Fufse des *Drachenfels*, zwischen *Königswinter* und *Rhöndorf*. Wenn auch ihr Ursprung im Trachyt nicht zweifelhaft ist, so kann doch die Cultur auf ihre Bestandtheile Einflufs haben, da sich oberhalb der Quelle die Weinberge weit fortziehen.

Diese acht Quellen reagirten auf salpetersaures Silberoxyd, auf oxalsaures und phosphorsaures Ammoniak. Durch die beiden letzteren wurden sie sowohl frisch, als nach dem Kochen getrübt. Nur bei No. 9 war die Trübung nach dem Kochen etwas schwächer, als im frischen Zustande. Diese Quelle war auch die einzige, welche durch Kochen etwas getrübt wurde; alle übrigen blieben klar. Die Trübung durch oxalsaures und phosphorsaures Ammoniak schien bei jedem Wasser von ziemlich gleicher Intensität; nur bei No. 10 war

Digitized by

sie durch das erstere Reagens kaum, durch das letztere dagegen sehr merklich. Die Quellen No. 8, 10, 11 und 12 wurden durch Chlorbaryum nicht im mindesten, No. 9, 13, 14 u. 15 aber sehr schwach getrübt.

Chlorcalcium, Chlormagnesium und ohne Zweifel auch Chlornatrium sind die Hauptbestandtheile dieser Quellen; nur in den eben genannten No. 9, 13, 14 u. 15 kommen noch geringe Spuren von schwefelsaurem Kalke hinzu. Bicarbonate von Kalk und Magnesia finden sich blofs in No. 9.

Die beiden Quellen am Fufse der Kuppe der *Löwenburg* sind die einzigen, deren Ursprung unzweifelhaft ist: beide können nur aus dem Dolerit kommen. Es ist daher sehr bemerkenswerth, dafs sie nur Chlorüre und keine Spur von schwefelsauren Salzen enthalten. Was die übrigen Quellen betrifft, so kommen sie zwar, mit Ausnahme von No. 8, sämmtlich aus krystallinischen Gesteinen; aus welchen, ist aber schwer zu bestimmen. So viel, als über ihren Ursprung vermuthet werden kann, ist schon oben bemerkt worden.

Wenn, nach den dargelegten Gründen und Erfahrungen, die Gewässer, welche krystallinische Gebirgsarten im frischen oder im verwitterten Zustande auslaugen, niemals schwefelsauren Kalk in Auflösung enthalten: so fragt es sich, wie und auf welche Weise hat sich der Gyps gebildet? — Schwefelsaures Natron oder schwefelsaures Kali und Chlorcalcium zersetzen sich gegenseitig, und geben Gyps und Chlornatrium oder Chlorkalium. Da schwefelsaure Alkalien und Chlorcalcium sowohl künstlich aus krystallinischen Gesteinen extrahirt werden können, als in Quellen, welche darin Ursprung nehmen, sich finden: so fehlt uns nichts zur Bildung des Gypses.

Durchläuft man Osann's Darstellung der bekannten Heilquellen, so findet man Chlorcalcium nur als seltenen Bestandtheil derselben. Schliefst man von diesen Quellen die Salzsoolen aus, welche ihren Salzgehalt, und darunter manchmal Chlorcalcium, sedimentären, mit Steinsalz getränkten Formationen verdanken: so bleiben nur wenige übrig, welche dieses Chlorür enthalten. Diese wenigen vermindern sich endlich noch mehr, wenn man von denjenigen Analysen abstrahirt, welche neben Chlorcalcium andere Salze, wie kohlensau-

Digitized by

res Natron, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, angeben, die neben jenem nicht bestehen können. Hiernach möchte es zweifelhaft sein, ob es irgend eine Chlorcalcium-haltige Mineralquelle giebt, welche entschieden in krystallinischen Gesteinen Ursprung nimmt. Es ist leicht einzusehen, und wir werden nachher wieder darauf zurückkommen, dafs gerade die Zersetzung der krystallinischen Gesteine, welche die Bildung der Mineralquellen bedingt, die Aufnahme des Chlorcalcium, als solchen, von den Gewässern verhindert.

Was vom Chlorcalcium gilt, hat auch Bezug auf das Chlormagnesium. Auch dieses Chlorür findet sich meist nur in, wenn auch nur schwachen Soolquellen, und mehrere Analysen führen es neben Salzen an, neben welchen es nicht bestehen kann, und so kommen wir zu derselben Schlufsfolge, dafs von keinem einzigen Mineralwasser, welches dieses Chlorür wirklich enthält, dessen Ursprung aus krystallinischen Gesteinen mit Bestimmtheit behauptet werden könne.

Schon die obigen Quellen haben die Gegenwart des Chlorcalcium und Chlormagnesium in basaltischen Gesteinen dargethan. Ich bemühte mich indefs, diese Chlorüre auch in anderen krystallinischen Gesteinen nachzuweisen.

Da die schwachen Soolquellen, welche zu *Kreuznach* und *Münster am Stein* aus dem Feldsteinporphyr kommen, keine schwefelsauren Salze enthalten: so erwartete ich, dafs sich die süfsen Quellen, welche in diesem Gesteine Ursprung nehmen, eben so verhalten würden. In diesem Falle ist es nämlich leicht, durch eine blofs qualitative Prüfung zu entscheiden, ob eine Quelle jene Chlorüre enthält. Zeigen die Reagentien im frischen, wie im gekochten Wasser, bei Gegenwart von Chlor, Kalk und Magnesia an: so ist wenigstens ein Theil der Metalle dieser Erden an Chlor gebunden. Trübt sich das Wasser beim Kochen gar nicht, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs die ganze Menge dieser Metalle an Chlor gebunden sei.

Ich untersuchte daher die süfsen Quellen, welche in den Umgebungen von *Münster am Stein* nachweisbar aus dem Porphyr kommen. Bleibt es etwas zweifelhaft, ob jene Salzsoolen ihre Salze aus diesem Gesteine extrahiren (S. 54): so ist es von diesen süfsen Quellen gewifs. Folgende fünf Quellen habe ich aufgefunden:

Digitized by

1) Eine Quelle, oder eigentlich ein Schwitzwasser aus dem Porphyr des *Rothenfels*, aus dem sogenannten *tiefen Thale*.

2) Das *Carlshaller* Brünnchen, welches oberhalb der *Carlshalle*, am rechten Ufer der *Nahe*, unmittelbar aus dem Porphyr kommt.

3) Im sogenannten *Grün*, Wasser, welches aus einem alten Stollen im Porphyr, ungefähr 30 Fufs lang unter aufgeschwemmtem Lande, in die *Alsenz* fliefst.

4) Wasser, welches aus dem alten Stollen-Mundloche, der Saline gegenüber, unmittelbar aus dem Porphyr abfliefst.

5) Die Trinkquelle, unterhalb *Münster*. Da sie aus dem aufgeschwemmten Lande des *Nahe-Thals* hervorkommt, so ist ihr Ursprung aus dem Porphyr nicht nachzuweisen.

Da die dortigen Porphyr-Berge hoch emporragen und von keiner sedimentären Formation bedeckt sind, da die benannten Quellen keine aufsteigenden sind, sondern von oben herabkommen, da es von No. 1 und 4 ganz gewifs, von No. 2 höchst wahrscheinlich ist, dafs sie mit keinem anderen Gesteine, als mit Porphyr in Berührung kommen, und da das Wasser No. 3 auf dem kurzen Laufe unter aufgeschwemmtem Lande, in einem Canale, schwerlich etwas wesentliches aufnehmen wird: so können wir aus den Bestandtheilen dieser süfsen Quellen mit aller Bestimmtheit auf die auslaugbaren des Porphyrs schliefsen.

Alle diese Gewässer wurden von salpetersaurem Silberoxyd mehr oder weniger zum Opalisiren gebracht, und die Trübung verschwand durch Aetzammoniak. Beim Kochen trübten sie sich nicht im mindesten. Sowohl frisches, wie gekochtes Wasser wurde von oxalsaurem Ammoniak, und dem Anscheine nach, gleich stark getrübt. In dem vom oxalsauren Kalke abfiltrirten Wasser reagirte auch phosphorsaures Ammoniak. Diese Gewässer enthalten daher Chlorüre und darunter entschieden Chlorcalcium und Chlormagnesium; letzteres jedoch in viel geringerer Menge, als ersteres. In Beziehung auf das Quantitative dieser Bestandtheile nimmt No. 5 den ersten Rang ein; denn in diesem Wasser bildete das Chlorsilber bald einen Niederschlag, während es in den anderen nur ein mehr oder weniger starkes Opalisiren bewirkte. Auf No. 5 folgen, nach abnehmendem Gehalt, No. 2, 4, 3 und 1.

Digitized by Google

Es wurde schon oben (S. 548) bemerkt, dafs sich im *Carlshaller* Brünnchen eine Spur eines schwefelsauren Salzes zeigte; No. 5 wurde noch stärker, als dieses, von Chlorbaryum getrübt. In beiden Quellen kann die Schwefelsäure nur an Kalk gebunden sein. Hinsichtlich des wahrscheinlichen Ursprungs dieser Schwefelsäure, beziehen wir uns auf die obigen Bemerkungen. Zu bemerken ist noch der Mangel an kohlensauren Erden (Kalk - und Magnesia-Bicarbonat).

Eine vergleichende qualitative Prüfung der Hauptsoolquelle zu *Münster am Stein* erschien, in Beziehung auf die S. 54 dahin gestellte Alternative, ob diese Salzsoole im Porphyr Ursprung nimmt, oder aus benachbarten sedimentären Formationen kommt *), von Interesse. Diese Prüfung gab ganz dieselben Resultate; nur dafs salpetersaures Silberoxyd einen käsigen Niederschlag, oxalsaures Ammoniak und phosphorsaures Ammoniak in der abfiltrirten Flüssigkeit stärkere Trübungen bewirkten. Uebrigens wurde auch diese Soole durch Kochen nicht getrübt, das gekochte Wasser verhielt sich gegen oxalsaures Ammoniak, wie frisches, und Chlorbaryum reagirte nicht im mindesten. Wir finden demnach in dieser Soolquelle ganz dieselben Bestandtheile, wie in den süfsen Quellen, welche nachweisbar aus dem Porphyr kommen; der Unterschied zwischen diesen und jener ist nur ein quantitativer. Concentrirte man durch Abdampfen bis zu einem gewissen Grade diese süfsen Quellen, so erhielte man ohne Zweifel eine Soole, wie die dortige ist.

Berücksichtigt man, dafs die Gewässer, welche diese süfsen Quellen bilden, höchstens 300 Fufs hoch im Porphyr herabfliefsen, während die Hauptsoolquelle ungefähr aus einer Tiefe von 1794 Fufs (S. 138) kommt, und mithin deren Gewässer, wenn man annimmt, dafs auch sie auf den Höhen der Porphyrberge niedergehen und bis zu dieser Tiefe dringen **), einen 13 Mal so langen Weg durch das Gestein

---

*) Vergl. hierüber auch Burkart in Rheinland-Westphalen von Nöggerath. Bd. IV. S. 199.

**) Nach gefälliger Mittheilung des Königlichen Salinen-Inspectors Schnoedt zu *Münster am Stein*, ist der Ausfluſs dieser Soole,

Digitized by Google

nehmen: so könnte, unter übrigens gleichen Umständen, schon daraus auf einen 13 Mal gröfseren Salzgehalt, wie in den süfsen Quellen, geschlossen werden. Dazu kommt aber, dafs, vor der Benutzung und Gewältigung der dortigen Soolquellen durch Pumpen für die Saline, die Gewässer in den Klüften des Porphyrs wenigstens bis zu einer Tiefe von 1794 Fufs stagnirend waren und daher Gelegenheit hatten, viel Salz aufzunehmen *). Wenn auch dieser Umstand weniger in Betracht kommt, da die stagnirend gewesene Soole wohl schon längst gefördert worden ist: so hat doch die, von dem Momente der Entstehung an dauernde Durchdringung der ganzen, unter der Thalsohle befindlichen, Porphyr-Masse mit Wasser eine solche Erweichung und allmählige Zersetzung bewirken müssen, dafs die Extraction des Gesteins in diesen Tiefen viel leichter von statten gegangen ist, und noch geht, als in dem über der Thalsoole hervorragenden Porphyr, durch dessen spärliche Klüfte nur die Meteorwasser langsam und ohne allen Druck filtriren können. Endlich ist auch nicht zu übersehen, dafs durch die, in dem über der Thalsoole hervorragenden Porphyr, seit seiner Erhebung über dieselbe, herab filtrirenden Meteorwasser längst der gröfste Theil des Salzes weggewaschen worden ist. Fassen wir alles dieses zusammen, so wird es höchst wahrscheinlich, ja gewifs, dafs die Soolquellen zu *Münster am Stein* und zu *Kreuznach* ihren Salzgehalt einzig und allein aus dem Porphyr extrahiren.

In einem krystallinischen Gesteine, und in einer darin Ursprung nehmenden Salzsoole können wir die Abwesenheit schwefelsaurer Salze begreifen; nicht aber in einem Salzstock oder in einer mit Salz getränkten sedimentären Bildung, welche beide, als Absätze aus und in einem Meere, nothwendig den

---

beim niedrigsten Stande der vorbeifliefsenden *Nahe* und bei eingestelltem Pumpen, 7½ Fufs über dem Spiegel des Flusses. Die Gewässer der Soole können also nicht von der *Nahe* herrühren.

*) Im Jahre 1490 findet man die ersten Nachrichten über die dortige Saline. Sie scheint aber keinen erwünschten Fortgang gehabt zu haben; denn erst 1576 entschlofs sich der damalige Rheingraf, die rechte Quelle suchen, fassen und untersuchen zu lassen. Es ist nicht bekannt, in welchem Jahre die 24° warme Hauptsoolquelle erbohrt worden ist.

Gyps desselben enthalten und daher auch den darin entspringenden Salzsoolen mittheilen müssen.

Wir müssen die Frage aufwerfen, ob es wohl noch andere, aus krystallinischen Gebirgen entspringende Salzsoolen giebt, welche so frei von schwefelsauren Salzen, wie jene, sind? In dem Bergwerks-Distrikte von *Baja*, in der Provinz *Pampluna*, kommen Salzquellen gleichfalls aus einer krystallinischen Gebirgsart: nämlich aus Granit *). Die Zusammensetzung dieser Soolen zu kennen, würde von Interesse sein.

Vergebens bemühte ich mich, in den Grünsteinen **), welche unterhalb des *Rothenfels* an der *Nahe*, wie es scheint, gangförmig auftreten, Quellen oder auch nur Schwitzwasser zur qualitativen Prüfung zu finden. Ich wandte mich daher zur Untersuchung der Quellen, welche in der mächtigen Feldsteinporyhyr-Masse des *Donnersberges* entspringen.

Ich mufs zunächst bemerken, dafs meine Reise in diese Gegenden, im September 1846, nach einem ungewöhnlich heifsen und trocknen Sommer, in eine sehr ungünstige Zeit für Quellen-Untersuchungen fiel. Namentlich auf dem *Donnersberge* fand ich mehrere, sonst reichlich fliefsende Quellen versiegt. Was dort noch aufzufinden war, stelle ich hier zusammen.

1) Laufender Brunnen im Orte *Marienthal*, auf dem Wege von *Dielkirchen*, im *Alsenz*-Thale, nach dem *Donnersberge*. Oberhalb dieser Quelle steht Diorit an, das Grundgebirge ist aber die Steinkohlenformation, welche sich noch viel höher hinauf zieht. Es ist daher unbestimmt, ob diese

---

*) L'Institut 1844. No. 532.

**) Wir bezeichnen diese Gesteine, welche im *Alsenz*-Thale und am *Donnersberge* eine so grofse Verbreitung haben, mit dem allgemeinen Namen Grünsteine, weil es schwer hält, zu bestimmen, welche von ihnen Diorite oder Melaphyre oder vielleicht Hyperstene sind. Die Grünsteine im *Nahe*-Thale, so wie im *Alsenz*-Thale, dürften am wenigsten zu den eigentlichen Dioriten, d. h. Gemengen aus Albit und Hornblende gehören, da sie alle mit Säure stark brausen. Der Kalkgehalt im Albit ist nämlich viel zu gering, und fehlt in diesem Fossile nicht selten ganz, als dafs dieses Brausen von ihm herrühren könnte.

Digitized by Google

Quelle aus diesem sedimentären oder aus jenem krystallinischen Gesteine kommt.

2) Süfse Quelle bei *Dannenfels* auf der Wiese. Ob sie im Steinkohlengebirge oder im Porphyr des *Donnersberges* entspringt, oder beide Formationen durchfliefst, ist nicht zu entscheiden.

3) Süfse Quelle im *Reinwegel* im *Dannenfelser* Gemeinde-Wald, beinahe auf der Höhe des *Donnersberges*.

4) Ergiebige süfse Quelle zunächst des Hofgutes auf dem *Donnersberge*.

5) Süfse Quelle am *Kienstell* in einem Thälchen, welches sich nach dem *Bassenhaus* hinabzieht. Die eigentliche Quelle war versiegt; nur in dem Ablaufgraben war etwas Wasser zurückgeblieben, welches geschöpft wurde.

6) Ergiebige süfse Quelle in demselben Thälchen abwärts, nicht weit von jener.

7) Laufender Brunnen am Ende des Ortes *Dannenfels*, auf dem Wege nach dem *Donnersberge*.

8) Laufender Brunnen im Orte selbst, der aber während meiner Anwesenheit nur noch tropfte.

9) Grund- oder Schwitzwasser aus einem Grünstein-Bruche, der bis unter die Thalsohle abgeteuft war, bei *Jacobsweiler*.

Die Quellen No. 3 bis 6 kommen entschieden aus dem Porphyr, da oberhalb derselben nichts anderes, als dieses Gestein gefunden wird. No. 7 und 8 mögen vielleicht zum Theil aus Porphyr-Conglomerat kommen.

No. 1 und 2 verhielten sich, wie die süfsen Quellen aus dem Porphyr zu *Münster am Stein*.

In No. 1 scheinen Chlorcalcium und Chlormagnesium in ziemlich gleicher Menge vorhanden zu sein.

In No. 3, 5, 6, 7 und 8 reagirte blofs salpetersaures Silberoxyd schwach, kaum merklich, die übrigen Reagentien nicht; nur phosphorsaures Ammoniak trübte No. 3 äufserst schwach. Aufser dieser Quelle, welche diese äufserst geringe Spur von Chlormagnesium zeigte, enthalten die übrigen wahrscheinlich nur Spuren von Kochsalz. Sie gehören daher zu den sehr reinen Quellwassern.

Digitized by Google

Merkwürdig ist es, dafs die im höchsten Niveau, auf der Platte des Berges gelegene Quelle No. 2 die stärksten Reactionen zeigte. Salpetersaures Silberoxyd opalisirte ziemlich stark, und oxalsaures Ammoniak, welches in keiner der übrigen, im dortigen Porphyr entspringenden Quellen Kalk anzeigte, gab hier eine, wenn auch nur sehr schwache Trübung. Sollte vielleicht die Cultur auf der Platte des Berges Einflufs auf diese stärkeren Reactionen haben?

So weit die Reagentien in ihrer Wirkung reichen, läfst sich also die Gegenwart des Chlorcalcium und des Chlormagnesium (in Beziehung auf das letztere blofs No. 3 ausgenommen) in denjenigen, im Porphyr entspringenden Quellen, auf welche die Cultur keinen Einflufs haben kann, nicht nachweisen, und es zeigt sich in dieser Hinsicht ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen und den, in den Porphyren von *Münster am Stein* entspringenden, süfsen Quellen.

No. 9, das Wasser aus einem Grünsteinbruche, verhielt sich wie die eben genannten Quellen bei *Münster*: Chlorcalcium, Chlormagnesium und wahrscheinlich auch Chlornatrium mögen in gleicher Menge, wie dort, vorhanden sein.

Keine unter diesen neun Quellen zeigte auch nur eine Spur von schwefelsauren Salzen und von kohlensauren Erden.

E. W. Gümbel *) bemerkt, dafs der dortige Porphyr ziemlich arm an Quellen sei, und dafs man in den Sommer-Monaten fast kein Wasser in den Thälern finde; dafs aber im Spät- und Frühjahre um so mehr Wasser niederstürze. Jene Quellen-Armuth habe auch ich gefunden; sie kann aber nicht auffallen, da jener Porphyr, wie dieses Gestein überhaupt, sehr dicht und compact ist. Zwar durchziehen senkrechte und horizontale Sprünge und Risse zahlreich das Gestein und bilden dadurch parallele dünne Platten, auch fand ich die Absonderungs-Flächen selbst auf dem höchsten Puncte, auf dem *Königsstuhl*, beim Durchschlagen feucht, obgleich es seit 14 Tagen nicht geregnet hatte; allein diese Zwischenräume sind in der That blofs capillare, welche nur Minima von Wasser durchlassen können. Weil das Gestein so äufserst wenig

*) v. Leonhard und Bronn's neue Jahrb. Jahrg. 1846. Heft 5. S. 554.

Digitized by Google

Wasser eindringen läfst, so ist es klar, dafs zur Zeit starker Regengüsse, bedeutende Quantitäten Wassers oberflächlich ablaufen müssen.

So wenig auch die Meteorwasser in ein Gestein eindringen können, so nehmen sie doch das, was sie darin Lösliches finden, auf. Aus der Armuth der aus dem Porphyr des *Donnersberges* kommenden Quellen müssen wir daher auf gleiche Armuth dieses Gesteins an Salzen schliefsen; nur mit sehr geringen Mengen Kochsalz scheint es sehr sparsam getränkt zu sein.

In den Porphyren zu *Dossenheim*, unterhalb *Heidelberg*, an der Bergstrafse, welche durch 5—6 Steinbrüche entblöfst sind, fand ich nicht eine einzige Quelle, oder auch nur ein Schwitzwasser, welches zur Untersuchung hätte dienen können. In Beziehung auf die Structur des Gesteins zeigen sich hier ganz dieselben Verhältnisse, wie am *Donnersberge*, und daher dieselbe Armuth an Quellen.

Vergebens verfolgte ich ein kleines Bächelchen, welches sich bei *Dossenheim* in einem Querthale zwischen Porphyr-Kuppen hinaufzieht, um die Quelle vielleicht im Porphyr zu finden; sie kam aber aus dem bunten Sandsteine, in welchem alle die ergiebigen laufenden Brunnen in *Heidelberg*, *Handschuchheim* und *Dossenheim* Ursprung nehmen.

Obgleich die in einer sedimentären Formation entspringenden Quellen für die in Rede stehenden Betrachtungen kein Interesse haben können: so bemerke ich doch, dafs jene Quelle im bunten Sandsteine das reinste Quellwasser war, was mir jemals vorgekommen ist. Kein Reagens, nicht einmal salpetersaures Silberoxyd, reagirte im mindesten. Im chemischen Laboratorium kann kein reineres destillirtes Wasser dargestellt werden, als dieses Quellwasser ist. Wer L. Gmelin's Laboratorium in *Heidelberg* besucht hat, kennt auch die grofse Reinheit des laufenden Wassers in demselben.

Eine ziemliche Ausbeute an süfsen Quellen gaben die granitischen Abhänge im Querthale bei *Schriesheim* und im *Birkenauer* und *Gorxheimer* Thal bei *Weinheim*.

1) Ein laufender Brunnen in *Schriesheim*, welcher unmittelbar aus dem Granit des Gebirgsabhanges auf der rechten Bachseite ausfliefst.

2) Wasser aus einem verlassenen Stollen, welcher im Granit nach einem mächtigen Barytspathgang getrieben wurde.

3) Quelle am Ende von *Weinheim*, im *Birkenauer* Thal, welche unterhalb der Strafse ihren Ausfluſs hat und ohne Zweifel aus Granit kommt. Bald auf den Granit folgt Syenit.

4) Quelle, welche ihren Abfluſs unter der Strafse auf der *badisch-hessendarmstädtischen* Grenze hat.

5) Eine dritte Quelle, welche an der Strafse aus einer hölzernen Röhre reichlich ausfliefst.

6) Quelle im *Gorxheimer* Thale, unterhalb *Gorxheim*, die aus einer Spalte am rechten Bergabhange ausfliefst.

7) Ein laufender Brunnen am Ende von *Weinheim*, nach dem *Gorxheimer* Thale.

8) Ein zweiter laufender Brunnen unterhalb des vorigen.

9) Laufender Brunnen in *Grofssachsen*. Da bunter Sandstein in der Nähe ist, so ist sein Ursprung im Granit nicht entschieden.

Die Quellen 4 bis 8 kommen entschieden aus Granit. Zwischen No. 7 und 8 fand ich indefs eine Bedeckung von Löfs auf dem Granit. Es könnte daher wohl sein, dafs die letztere damit in Berührung käme.

Diese acht Quellen kommen in ihrer Mischung mit denen bei *Münster am Stein* völlig überein; nur dafs die Reactionen etwas schwächer waren. In diesen granitischen Gebirgszügen, woraus diese Quellen kommen, finden wir also ganz dieselben löslichen Gemengtheile, wie in den Porphyrbergen um *Münster*: Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlornatrium und gänzlichen Mangel an schwefelsauren Salzen und Bicarbonaten von Kalk und Magnesia.

No. 9 zeigte eine wesentlich verschiedene Mischung; denn das Wasser wurde von Aetzammoniak und Chlorbaryum getrübt. Es scheint daher, aufser jenen Chlorüren, schwefelsaure Thonerde zu enthalten. Hieraus ist zu schliefsen, dafs diese Quelle wenigstens nicht ausschliefslich aus Granit kommt.

Durch die vorstehenden Untersuchungen ist die Gegenwart von Chlorüren im Feldsteinporphyr und im Granit der genannten Gebirge nachgewiesen worden. Das, worauf es

ankam, zur Erklärung der Bildung des Gypses, als eines secundären Products, die Gegenwart des Chlorcalciums in diesen krystallinischen Gesteinen darzuthun, ist auf eine unzweifelhafte Weise geglückt. Die qualitative Prüfung jener süfsen Quellen konnte nicht entscheiden, ob neben dem Chlorcalcium und Chlormagnesium auch Chlornatrium vorhanden war; es ist aber höchst wahrscheinlich, dafs auch dieses Chlorür nirgends fehlt, ja vielleicht stets das vorwaltende unter den Chlorüren ist.

Es würde ein übereilter Schlufs sein, wenn man Chlorcalcium und Chlormagnesium als einen gemeinschaftlichen Gemengtheil aller Granite und Feldsteinporphyre betrachten wollte. Dafs die *böhmischen* Granite, wenigstens diejenigen, in deren Nähe die dortigen zahlreichen Mineralquellen entspringen, so wie der Porphyr von *Teplitz*, jene Chlorüre nicht enthalten können, zeigen das schwefelsaure Natron, welches ein gemeinschaftlicher Bestandtheil dieser Quellen, ja, wie schon bemerkt worden, meist der vorherrschende ist. Wenn auch die Bestandtheile der Mineralquellen immer nur bedingte Schlüsse auf die Bestandtheile der Gesteine, in deren Nähe oder aus denen sie entspringen, gestatten: so verscheuchen die angeführten Auslaugungs-Versuche Struve's jeden Zweifel an der Gegenwart der schwefelsauren Alkalien im Granit von *Carlsbad*, im Gneifs von *Bilin* und im Feldsteinporphyr von *Teplitz*.

Nicht allein durch kohlensaures Wasser, unter höherem Drucke, sondern auch durch reines Wasser zog Struve schwefelsaures Natron auch aus gepülvertem Klingsteine und aus Basalt vom *Plattenberge* und von *Padhora* aus. Bemerkenswerth ist, dafs dieses Salz das 2—2½fache vom gleichzeitig ausgezogenen Kochsalze betrug. Aus dem Klingsteine, aber nicht aus den Basalten, hatte reines Wasser auch kohlensaures Natron (halb so viel als Kochsalz), welches unstreitig durch Zersetzung seiner Natronsilicate efflorescirt war, extrahirt. Das durch reines Wasser ausgelaugte Glauber- und Kochsalz scheint dagegen nicht der Efflorescenz zuzutheilen zu sein, wenigstens gewifs nur kleinen Theils, da auch frischer Basalt es an reines Wasser abtrat.

Der Granit, aus welchem die Therme von *Warmbrunn* kommt, dürfte in die Kategorie des *Carlsbader* gehören, da

Digitized by Google

auch in ihr schwefelsaures Natron der vorherrschende Bestandtheil ist. Die übrigen Mineralquellen des *Riesengebirges* und der Grafschaft *Glatz: Flinsberg, Reinerz, Cudowa* u. s. w. enthalten gleichfalls, neben Kochsalz, schwefelsaures Natron. Von keiner ist jedoch mit Bestimmtheit nachgewiesen, ob der Ursprung blofs in krystallinischen Gesteinen zu suchen ist. Der Granit im *Schwarzwalde*, aus denen die schon erwähnten Mineralquellen von *Riepoltsau* u. s. w. kommen, scheint in die Kategorie des *Carlsbader* zu gehören (S. 457). Auch die im krystallinischen Gesteine des *Fichtelgebirges* entspringenden Mineralquellen enthalten, neben Kochsalz, schwefelsaures Natron.

Da Chlorcalcium und schwefelsaures Natron in einem Gesteine nicht, oder wenigstens nicht in dem wässerigen Extracte daraus, neben einander bestehen können: so kann, wenn, neben diesem Salze, Chlor vorhanden ist, dasselbe nur an Natrium oder Kalium gebunden gedacht werden.

Diesem gemäfs und in Beziehung auf die löslichen Salze, welche krystallinische Gebirgsarten enthalten, lassen sich dieselben in zwei Classen bringen, wovon die eine diejenigen Gesteine begreift, die blofs Chlorüre: Chorcalcium, Chlormagnesium und Chlornatrium, enthalten, während die andere diejenigen Gesteine einschliefst, welche, neben Chlornatrium oder Chlorkalium, schwefelsaure Alkalien einschliefsen. Die Feldsteinporphyre bei *Münster am Stein* und des *Donnersberges*, und die Granite an der Bergstrafse, unterhalb *Heidelberg*, gehören zur ersten, die Granite bei *Carlsbad* und wahrscheinlich auch bei *Warmbrunn* und im *Schwarzwalde*, bei *Riepoltsau* u. s. w., der Feldsteinporphyr bei *Teplitz*, die Basalte in den Umgebungen des *Laacher See's* und im Mineralquellen-Gebiete des *Taunus* gehören zur zweiten Classe. Fortgesetzte Untersuchungen süfser Quellen, welche in krystallinischen Gebirgen entspringen und wovon die vorstehenden nur einen spärlichen Anfang bilden, werden uns in der Folge in den Stand setzen diese Classification der krystallinischen Gesteine zu erweitern.

Nicht übersehen dürfen wir, dafs sich die Salze, welche Gewässer aus krystallinischen Gebirgsarten, die Chlorcalcium und Chlormagnesium enthalten, auslaugen, ändern müssen,

Digitized by Google

wenn diese Gesteine nach und nach zersetzt werden. So lange, als noch keine Zersetzung stattfindet, laugen die Gewässer jene Chlorüre als solche aus; so wie aber die alkalischen Silicate des Feldspaths, auf Kosten der Kohlensäure der Gewässer, zerlegt und kohlensaure Alkalien gebildet werden: so entstehen aus diesen Carbonaten und aus jenen Chlorüren durch gegenseitigen Austausch Natrium- und Kaliumchlorüre, so wie Kalk- und Magnesia-Carbonate. Ein Theil des Kochsalzes, den die, Natroncarbonat enthaltenden, Mineralquellen aus krystallinischen Gesteinen ziehen, ist daher auf diese Weise gebildet worden, und das in solchen Quellen nie fehlende Kalk- und Magnesia-Carbonat rührt zum Theil von dieser Zersetzung her.

Dringen durch solche krystallinische Gesteine Kohlensäuregas-Ströme, deren Alter sich vielleicht von der Zeit her datirt, wo jene emporgehoben worden sind: so war von Anfang an der Auslauge-Proceſs mit der Umwandlung der Silicate in Carbonate verknüpft, und Chlorcalcium und Chlormagnesium waren daher nie als solche von den Quellen aufgenommen worden. Ein solcher Fall mag in den Umgebungen des *Laacher See's*, der vulkanischen *Eifel* und in allen Gegenden stattgefunden haben, wo Ströme kohlensauren Gases, vielleicht seit der Erhebung der Basalte und anderer vulkanischen Gesteine über das Grundgebirge, an der Zersetzung derselben gearbeitet haben und noch arbeiten.

Durch Auslaugen des Porphyrs von *Münster am Stein* ist die Gegenwart des Chlorcalcium nachgewiesen worden. Die geringe Menge von 125 Gran Porphyr, der von einer so hoch über dem Thale und so weit von den Soolquellen entfernt liegenden Stelle genommen wurde, daſs an eine Infiltration derselben in das Gestein nicht zu denken ist, reichte schon hin, jenes Chlorür aufzufinden. Jene Quantität Porphyr wurde mit vollkommen reinem destillirten Wasser in einer Chalcedonschale zerrieben und abgeschlämmt, und das Wasser abfiltrirt. Da es nicht klar durchlief, wurde es bis zur Trockne abgeraucht und der Rückstand aus feinen Porphyrstäubchen mit einer geringen Menge Wassers wieder ausgelaugt. Salpetersaures Silberoxyd und oxalsaures Ammoniak reagirten sehr merklich; Chlorbaryum aber nicht im mindesten. Also

Digitized by

auch das Gestein, wie die aus ihm kommenden süfsen Quellen, mit Ausnahme des *Carlshaller* Brünnchens, zeigt die gänzliche Abwesenheit von schwefelsauren Salzen.

Diese Untersuchung bestätigt denn auch die von Schweizer bei seiner Analyse dieses Porphyrs erhaltenen Resultate (S. 466).

Es kam nun darauf an, die Möglichkeit zu zeigen, dafs in einem auf feuerflüssigem Wege gebildeten Gesteine, Chlorcalcium existiren könne. Zu diesem Ende wurden 100 Gran von jenem fein gepülverten und geschlämmten Porphyr mit 10 Gran Chlorcalcium gemengt und im Platintiegel einer dreistündigen Glühehitze ausgesetzt, wobei jedoch das Feuer durch das Gebläse so regulirt wurde, dafs die Masse nicht zum Schmelzen kam. Da nämlich nur dann auf den unzersetzten Zustand des Chlorcalcium zu schliefsen ist, wenn dieses Chlorür, nach dem Erhitzen, als solches durch Wasser extrahirt werden kann: so vermied ich eine Verglasung, weil ich besorgte, dafs dadurch das Auslaugen verhindert werden würde. Die Masse liefs sich nach dem Erhitzen mit dem Glasstabe zertheilen und wurde mit heifsem Wasser ausgelaugt, so lange noch salpetersaures Silberoxyd reagirte. Die bis zur Trockne abgedampfte Flüssigkeit liefs einen Rückstand, der bald nach dem Erkalten etwas feucht wurde, und damit die Gegenwart von Chlorcalcium andeutete. Nachdem das Chlor in diesem Rückstande durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt worden, ergab sich ein Verlust von $\frac{2}{3}$ des angewandten Chlorcalcium. Dieser Verlust konnte nur von einer Verflüchtigung des Chlors in der strengen Hitze herrühren. Jener Rückstand bestand übrigens aus Chlorcalcium und aus einem alkalischen Chlorür, wie sich aus der alkalischen Reaction des in ein Carbonat umgewandelten Chlorürs ergab.

Gleichzeitig wurde in dasselbe Feuer ein Gemeng aus 100 Gran geschlämmten Porphyr und 5 Gran Kochsalz gebracht. Dieses Gemeng sinterte aber in derselben Hitze so zusammen, dafs es in einer Reibschale zerkleinert werden mufste. Die Masse liefs sich jedoch durch heifses Wasser leicht auslaugen. Der Rückstand nach dem Abdampfen zerfloſs nicht; er betrug aber nur ungefähr die Hälfte des angewandten Kochsalzes. Oxalsaures Ammoniak brachte in jenem, in einer ge-

Digitized by

ringen Menge Wassers aufgelösten, Rückstande eine merkliche Trübung hervor; er enthielt daher etwas Chlorcalcium.

Als nochmals fein geschlämmter Porphyr und Granit mit einigen Procenten Chlorcalcium bis zum Schmelzen erhitzt wurden, liefsen sich doch aus der glasigen Masse die Chlorüre mit heifsem Wasser extrahiren. Jene Besorgnifs, dafs durch Verglasung das Auslaugen verhindert werden würde, erwies sich daher als unbegründet.

Die Sache schien wichtig genug, um durch eine quantitative Untersuchung die Verhältnisse näher zu ermitteln:

Fein geschlämmter Granit . .	100 Gran
und Chlorcalcium (beide vorher geglüht) .	11,55 „
	111,55 „

wurden innigst mit einander gemengt und ungefähr zwei Stunden lang geglüht, ohne dafs das Gemeng zum Schmelzen kam. Es zeigte sich ein Gewichtsverlust von . . . . . 1,5 „

110,05 „

Nach dem Auslaugen mit heifsem Wasser wurde durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor gefällt, dessen Menge betrug . . . 5,50 „

Nachdem das überschüssig zugesetzte salpetersaure Silberoxyd durch Salzsäure abgeschieden worden, wurde der Kalk niedergeschlagen, welcher als Carbonat 7,2 Gran betrug. Dieser Menge entspricht an Chlor das Aequivalent von 5,03 „

Nach Abzug von obigem, bleiben . . 0,47 „

welche Menge Chlor das Calcium verlassen hatte und an ein anderes Metall getreten war.

Die angewandten 11,55 Gr. Chlorcalcium enthielten Chlor . . . . . 7,32 „

Durch salpetersaures Silberoxyd wurden gefunden . . . . . 5,50 „

Es fehlen also . . . . . 1,82 „

Das Chlor, welches sich beim Glühen verflüchtigt hatte, konnte nur durch den Quarz oder

Digitized by

durch die Kieselsäure der Silicate im Granit ausgetrieben worden sein. An dessen Stelle trat aber ein Aequivalent Sauerstoff, welches sich mit dem Calcium und der Kieselsäure zu einem Kalksilicate verbunden hatte. Dieses Aequivalent beträgt 0,41 Gran

Abgezogen von dem berechneten Gewichtsverluste, bleiben . . . . . 1,41 „

welches mit dem wirklichen Gewichtsverluste sehr nahe übereinstimmt.

Der vorstehende Versuch wurde mit Feldsteinporphyr wiederholt.

Fein geschlämmter Porphyr . . . 100 Gran
und Chlorcalcium (beide vorher geglüht) . 12,08 „
wurden innigst mit einander gemengt und in demselben Feuer, worin das obige Gemeng aus Granit und Chlorcalcium geglüht wurde, erhitzt. Es zeigte sich ein Gewichtsverlust von . . 2,08 „

110,00 „

Chlor im gefällten Chlorsilber . . 5,08 „

Chlor, welches dem niedergeschlagenen kohlensauren Kalke entspricht . . . 4,36 „

Differenz 0,72 „

welche Menge Chlor das Calcium verlassen hatte und an ein anderes Metall getreten war.

Die angewandten 12,08 Gran Chlorcalcium enthielten Chlor . . . . . 7,65 „

Durch salpetersaures Silberoxyd wurden gefunden . . . . . 5,08 „

Es fehlen also . . . . . 2,57 „

Das Aequivalent Sauerstoff, welches an die Stelle des Chlors getreten sein mufste, berechnet sich auf . . . . . 0,58 „

Abgezogen von dem berechneten Verluste, bleiben . . . . . 1,99 „

welches mit dem wirklichen Gewichtsverluste sehr nahe übereinstimmt.

Digitized by

Nachdem aus der, vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssig zugesetzte salpetersaure Silberoxyd durch Salzsäure abgeschieden, und die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft worden, blieb ein geringer Rückstand, welcher mit Essigsäure behandelt wurde. Es schied sich etwas Kieselsäure ab, welche aus dem Porphyr wahrscheinlich als Silicat extrahirt worden war, und die essigsaure Auflösung wurde zur Trockne abgedampft und durch Hitze zersetzt. Wieder in Wasser aufgeweicht, zeigte sich eine schwache alkalische Reaction *).

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs beim Glühen des Feldsteinporphyrs oder Granits mit einer geringen Menge Kochsalz, sich ein Theil des Chlors desselben mit dem Calcium im krystallinischen Gesteine verbindet, und Chlorcalcium darstellt. Beide Chlorüre, Chlornatrium und Chlorcalcium, können also in diesen Gesteinen neben einander vorkommen.

Beim Glühen des Feldsteinporphyrs oder Granits mit Chlorcalcium schien sich gleichfalls eine sehr geringe Menge Chlor des letzteren mit den alkalischen Metallen (Natrium, Kalium) des krystallinischen Gesteins verbunden zu haben; es ist indefs ungewifs, ob nicht die in der Lauge gefundene Spur Alkali als Silicat extrahirt wurde.

In beiden Fällen wird ein Theil der Chlorüre ohne Zweifel durch den Quarz oder durch die Kieselsäure der Silicate zersetzt. Diese Zersetzung kann man sich nicht anders denken, als dafs das Chlor verflüchtigt wird, während das Metall, womit es verbunden gewesen, sich oxydirt und ein neues Silicat bildet.

Kamen daher einstens Feldsteinporphyr, Granit u. s. w. als feuerflüssige Massen auf die Erdoberfläche und enthielten dieselben Chlornatrium und Chlorcalcium: so wurden diese Chlorüre, mit Verflüchtigung des Chlors, zwar theilweise zersetzt, ein Theil derselben blieb jedoch in der feuerflüssigen Masse und erstarrte mit ihr. Die gleichzeitige Gegenwart von Chlornatrium und Chlorcalcium, welche die aus solchen

*) Bei dem vorhergehenden Versuche mit Granit, konnte diese Reaction nicht wahrgenommen werden, weil die essigsaure Auflösung verloren ging.

Digitized by

Gesteinen kommenden Quellen anzeigen, steht daher mit dem vorausgesetzten feuerflüssigen Zustande nicht im Widerspruche. Da überdiefs die Zersetzung jener Chlorüre nur durch gleichzeitige Oxydation ihrer Metalle erfolgen konnte: so fand sie nur auf der Oberfläche der feuerflüssigen Massen, wo dieselben mit dem atmosphärischen Sauerstoffe in Berührung waren, statt. Das entwickelte Chlor, welches sich wahrscheinlich in der Atmosphäre, auf Kosten des gasförmigen Wassers, unter dem Einflusse des Lichtes, in Hydrochlorsäure umgewandelt hatte, wurde durch die atmosphärischen Niederschläge auf die Erdoberfläche zurückgeführt und es regenerirten sich, auf Kosten der Alkalien und Erden in den krystallinischen Gesteinen der damaligen Erdoberfläche, die zersetzten Chlorüre.

Höchst wahrscheinlich entstand das Hydrochlorsäuregas, welches sich nach Monticelli und Covelli *) in allen Epochen des Ausbruches des *Vesuv's* im October 1822 entwickelte, auf eine ähnliche Weise; sei es, dafs die Lava Chlorüre als ursprüngliche Beimengungen enthielt, oder dafs letztere ihr durch das Meerwasser, welches wir als die Ursache ihrer Emporhebung betrachten müssen, zugeführt wurde. Jenes Gas wurde in der Nähe des Kraters jenes Vulkans, vor dem grofsen Ausbruche verspürt, während desselben begleitete es die anhaltenden Regenschauer von festen unzusammenhängenden Substanzen, und war, nach dem Ausbruche, sowohl in den Rauchsäulen des Kraters, als in jenen der Laven vorhanden.

Wir haben oben die Ansicht gewonnen, dafs aller Gyps, im wasserhaltigen, wie im wasserfreien Zustande, nur eine Bildung auf nassem Wege sein könne, und dafs theils die schwefelsauren Alkalien und das Chlorcalcium der krystallinischen Gesteine, theils die Schwefelmetalle (Kupferkies, Eisenkies) in denselben, und in den Gängen die Materialien hierzu geliefert haben. Selbst dann, wenn Schwefelwasserstoff-Exhalationen kohlensauren Kalk in Gyps umgewandelt haben, waren schwefelsaure Salze oder Schwefelmetalle zur Bildung des Schwefelwasserstoffs erforderlich.

Mit dieser Ansicht ist in völliger Harmonie, dafs in der ältesten sedimentären Formation, in der Grauwacken-Gruppe,

*) A. a. O. S. 172.

Digitized by Google

und namentlich im Uebergangskalke *), kein Gyps vorkommt, dafs er dagegen in den jüngeren sedimentären Bildungen immer mehr und mehr hervortritt; denn vor dem Eintritte der sedimentären Periode konnte er nicht existirt haben. Seine Menge im damaligen Meere nahm erst nach und nach bis zu dem Grade zu, dafs er unter günstigen Umständen daraus zur Abscheidung kommen konnte. Die ganze Periode der Grauwacken-Bildung scheint daher die gleichzeitige Periode seiner Ansammlung im damaligen Meere gewesen zu sein.

Die Gewässer, welche die krystallinischen Gebirge auslaugen, und als Quellen zum Vorschein kommen, entziehen denselben theils Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlornatrium, theils schwefelsaures Natron, theils, wenn Ströme Kohlensäuregases ihnen begegnen, aufser dem Chlornatrium, kohlensaures Natron, und führen diese Salze der allgemeinen Wassersammlung, dem Meere zu. Wir abstrahiren hierbei von den in überaus geringen Quantitäten vorkommenden Salzen, wie Bromüre, Jodüre, Fluorüre, phosphorsaure Salze und Kalisalze, welche jene vorherrschenden Salze stets begleiten, aber durch qualitative Prüfungen nicht mehr nachgewiesen werden können. Wir abstrahiren ferner von den Salzen, welche die Gewässer den sedimentären Gesteinen entziehen; denn dadurch werden dem Meere nur diejenigen löslichen Stoffe wieder zurückgeführt, welche es, beim einstigen Absatze in ihm, in diesen Gesteinen zurückgelassen hat.

Das in das Meer gelangende Chlorcalcium und Chlormagnesium wird durch das gleichfalls hingeführte kohlensaure Natron zersetzt, und so bilden sich: Chlornatrium aus beiden

---

*) Voltz (a. a. O.) meint, der Uebergangskalk führe defshalb so selten Gyps, weil die Verwandlung vorzüglich bei sehr thonhaltigen Kalksteinen statt hatte, und Uebergangskalksteine weniger thonhaltig, als Flötzkalksteine sind. — Wie der Thongehalt des Kalksteins die Bildung des Gypses befördern soll, sie mag durch Schwefelwasserstoff oder direct durch schwefelsaure Dämpfe, wie Voltz annimmt, erfolgen, ist nicht einzusehen, da der Thon eher hindernd, als fördernd wirken könnte. Ueberdiefs ist nicht einmal durch chemische Analysen constatirt, dafs der in Gyps umgewandelte Kalk thonhaltig sein soll.

Digitized by Google

Chlorüren, und kohlensaurer Kalk nebst kohlensaurer Magnesia (Magnesia alba). Das Chlornatrium bleibt in Auflösung, die beiden erdigen Carbonate schlagen sich gröfstentheils nieder. Das in das Meer gelangende schwefelsaure Natron zersetzt ebenfalls das vorhandene Chlorcalcium und Chlormagnesium, wodurch aus beiden abermals Chlornatrium und schwefelsaurer Kalk nebst schwefelsaurer Magnesia entstehen.

Vier Zersetzungsprocesse durch gegenseitigen Austausch sind es daher, wodurch Kochsalz sich bildet und zu demjenigen sich gesellt, welches in allen krystallinischen Gesteinen vorhanden zu sein scheint und von den Gewässern unmittelbar in das Meer geführt wird. Es ist mithin eine Nothwendigkeit, dafs dieses Salz das vorwaltende unter allen im Meere enthaltenen Salzen ist.

Käme schwefelsaures Natron in dem Verhältnisse in das Meer, als zur vollständigen Zersetzung des Chlorcalcium und Chlormagnesium erforderlich wäre: so würde man in ihm, neben Kochsalz, blofs Gyps und Bittersalz finden. Käme blofs kohlensaures Natron in dem Verhältnisse in das Meer, als zur Zersetzung jener Chlorüre erforderlich wäre: so würde in ihm nur Kochsalz vorhanden sein. Da wir aber im Meere Gyps, Bittersalz und Chlormagnesium, neben Kochsalz, finden: so beweiset diefs, dafs weder schwefelsaures noch kohlensaures Natron in jenen Verhältnissen in das Meer gelangen kann, sondern ersteres nur in einem etwas gröfseren Verhältnisse, als zur Zersetzung des Chlorcalcium erfordert wird; denn Chlorcalcium kommt im Meere nicht vor.

Aus allem diesen ersehen wir, wie die Salze, welche durch die Gewässer dem Meere zugeführt werden, hinreichen, um diejenigen zu erzeugen, welche wir wirklich in ihm finden.

Diefs ist der dermalige Zustand der Dinge. Können wir einen Augenblick zweifeln, dafs er jemals ein anderer war? — Ist die Annahme nicht erlaubt, dafs, so wie aus den jetzigen krystallinischen Gesteinen Salze durch Gewässer ausgelaugt werden, sie auch aus denjenigen ausgelaugt worden sind, welche durch ihre Zerstörung das Material zu den sedimentären Bildungen geliefert haben? —

Digitized by

Wir hören aber schon die Ungeduldigen, welche in der Natur alles plötzlich entstehen lassen wollen, obgleich sie sehen, dafs die Eiche erst nach Jahrhunderten ihr Wachsthum vollendet, ausrufen: die spärlichen Mengen von Chlorcalcium und von schwefelsaurem Natron, welche durch die Gewässer in das Meer gelangen, sollen noch auf einander wirken, und Kochsalz und Gyps erzeugen? — Spuren von Salzen, welche wir in Quellen nur mit unseren empfindlichsten Reagentien nachweisen können, sollen, in das Meer geführt, dort noch reagiren? —

Zwei Fragen legen wir jenen vor: die eine, ob die geringste Spur eines Stoffes in einer Quelle, welche wir mit unseren Reagentien nachweisen, mit dem Wasser wirklich in das Meer kommt, werden sie mit uns bejahend beantworten; die andere, ob Stoffe im Meerwasser in solchem aufserordentlich verdünnten Zustande noch auf einander wirken, wird von ihnen, wie von uns, unbeantwortet bleiben. Von dieser letzten Frage hängt aber die Entscheidung keineswegs ab. Ununterbrochen fort kommt durch Verdunstung aus dem Meere reines Wasser auf das Land und kehrt mit Salzen, wenn auch in noch so geringer Menge beladen, wieder in dasselbe zurück. Mathematisch gewifs ist es daher, dafs das Salzwasser des Meeres sich nach und nach concentriren müsse.

Das Meer ist zu vergleichen mit den Gradirwerken der Salinen. So wie die schwächste Salzsoole durch Gradiren siedwürdig wird: so wird auch das Meer durch dieselbe Operation, durch Verdunstung, nach und nach concentrirt. Es fragt sich nur, ob es als möglich gedacht werden könne, dafs seit dem Beginne des Auslaugens der krystallinischen Gesteine so viel Salze dem Meere zugeführt worden seien, als wir gegenwärtig in ihm finden?

Unter der Voraussetzung, dafs einstens das Meerwasser so rein, wie Regenwasser war, ist die Aufgabe zu lösen, welcher Zeitraum erforderlich war, jenem durch die Wasser-Circulation auf Erden seinen dermaligen Salzgehalt zuzuführen. Es würde ein einfaches Rechenexempel sein, wenn man nur die numerischen Elemente genau bestimmen könnte; denn enthalten die dem Meere zuströmenden Gewässer, im Mittel $\frac{1}{a}$ Salz, und das

Meerwasser $\frac{m}{a}$: so mufste die ganze Menge des letzteren m Mal dem Lande als Wasserdunst zugeführt werden, und eben so viel Mal mit jenem Salz-Antheile beladen wieder zurückkehren, um dem Meere seinen dermaligen Salzgehalt zu liefern.

Nehmen wir an, die Erdkruste habe in jener Periode, wo die Wasser-Circulation auf Erden begann, aus Granit oder aus irgend einem Gesteine bestanden, aus welchem eben so viel Kochsalz*) ausgelaugt wurde, als heut zu Tage die *Carlsbader* Thermen aus dem dortigen Granit (?) auslaugen. Setzen wir ferner, die damalige Oberfläche des Meeres sei, wie heut zu Tage, 3 Mal so grofs, wie die der Continente und der Inseln gewesen, und die jährliche Regenmenge, oder überhaupt der jährliche Niedergang der Meteorwasser habe auf der ganzen Erde im Mittel 3 Fufs betragen: so forderte die 3 Fufs hohe Wassersäule, welche auf dem Lande niederging, die Verdunstung einer 1 Fufs hohen Wassersäule aus dem Meere **).

Nach der Voraussetzung würde diese 1 Fufs hohe Wassersäule, welche als Wasserdunst dem Lande zuströmte, und dort als Regen u. s. w. niederfiel, bei ihrer Rückkehr in das Meer, demselben 0,1 Proc. Kochsalz zugeführt haben. Wenn diese Wassersäule 25 Jahre lang diese Circulation gemacht hätte: so würde innerhalb dieser Zeit eine Säule Meerwasser von 1 Fufs Höhe und vom Kochsalzgehalte des jetzigen Meeres (2,5 Procent) entstanden sein.

Unter diesen Voraussetzungen würde in 100 Jahren eine Wassersäule gesalzenen Wassers von 4 Fufs, in 1000 Jahren von 40 Fufs, in 1 Million Jahre von 40000 Fufs Höhe entstanden sein. Da die mittlere Tiefe der Meere ohne Zweifel bei weitem geringer ist, als die letztere Zahl ***): so würde

---

*) Um nicht die Rechnung unnöthiger Weise zu verwickeln, führen wir sie blofs für den Kochsalz-Gehalt im Meere, welcher nahe 2,5 Proc. beträgt.

**) Bei dieser Calculation bleibt unberücksichtigt das Meteorwasser, welches in das Meer selbst wieder zurückfiel.

***) Elie de Beaumont (Lehrbuch der Geologie. u. s. w. von Vogt erste Lief. S. 76.) nimmt die mittlere Tiefe des Mee-

Digitized by

noch lange nicht 1 Million Jahre zur Zuführung derjenigen Quantität Kochsalz, welche wir dermalen im Meere finden, durch die ununterbrochene Wasser-Circulation, nöthig gewesen sein, sofern nur der Kochsalz-Gehalt dieser Gewässer so viel, wie in *Carlsbad's* Thermen betragen hätte.

Corrigiren wir diese Calculation nach zwei Seiten hin. Wir finden eine Zeit, weit unter 1 Million Jahren, welche in Vergleich mit dem grofsen Zeitraume, der von dem Beginne der sedimentären Bildungen bis zum heutigen Tage verflossen ist, eine sehr kurze genannt werden kann. Wir werden später sehen, dafs, nach gewissen Voraussetzungen, nur allein seit der Entstehung der Steinkohlen-Formation 8 Millionen Jahre verflossen sind. Dieser Periode ist aber der grofse Zeitraum vorhergegangen, in welchem die mächtigste unter allen sedimentären Formationen, das Uebergangsgebirge, entstanden ist. Um diesen Zeitraum zu schätzen, bleibt kein anderes Mittel, als die Vergleichung der Mächtigkeit dieser Formation mit der aller jüngeren sedimentären Gebilde, der secundären und tertiären, übrig; obgleich diese Vergleichung nur eine sehr oberflächliche Schätzung giebt. Nehmen wir, so lange sich keine genaueren Zahlenverhältnisse ergeben, an, die Mächtigkeit der Uebergangs-Formation sei gleich der aller späteren sedimentären Bildungen: so finden wir, unter der Voraussetzung, dafs die Zeiten der Bildung der Sedimente sich verhalten, wie ihre Mächtigkeit, einen Zeitraum von 8 Millionen Jahre für die Uebergangs-Formation. Wir kämen demnach auf einen Zeitraum von 16 Millionen Jahre, welcher seit dem Anfange der sedimentären Bildungen bis auf die heutige Zeit verflossen ist.

Auf folgende Data können wir eine andere Calculation

---

res zu 15000 Fufs an. Worauf diese Annahme beruht, ist nicht angegeben; er hält sie aber eher für zu klein, als für zu grofs. Die gröfsten Tiefen des Meeres kennen wir noch nicht. Neuerdings hat der Kapitain James Ross (Jameson's Journ. XXIX. S. 414.) Peilungen bis zu einer aufserordentlichen Tiefe unternommen. So etwa 300 Miles vom *Kap der guten Hoffnung* bis zu 13356, und 900 Miles westlich von *St. Helena* sogar bis zu 30000 engl. Fufs. Ob man bei dieser Peilung den Grund erreicht habe oder nicht, ist nicht bemerkt.

Digitized by Google

gründen. Nimmt man das Chlor im Porphyr von *Münster am Stein* an Natrium gebunden an, so beträgt diese Menge, nach S. 466, 0,166 Procent. Ist die Mächtigkeit der sedimentären Formationen auf der Erdoberfläche 2 geogr. Meilen: so ist der Inhalt dieser Kruste 18¼ Millionen Cubikmeilen. Enthielt eine gleich dicke Kruste zerstörter krystallinischer Gebirgsarten jene Menge Kochsalz: so erhält man, wenn das specifische Gewicht des Porphyrs 2,8 und das des Kochsalzes 2,3 ist, 37458 Cubikmeilen dieses Salzes aus jener 2 Meilen dicken Kruste. Hätte sich dieses Kochsalz über die ganze Erdoberfläche = 9260500 Quadrat Meilen gelagert, so würde es eine Kruste von 92,4 paris. Fufs Dicke gebildet haben. Vertheilt man es blofs auf das Meer, dessen Oberfläche ¾ der ganzen Erdoberfläche ist: so würde das Kochsalz eine Kruste von 123 Fufs Dicke geliefert haben.

Ist der Kochsalz-Gehalt des Meeres 2,5 Proc., das specif. Gewicht des Meerwassers 1,0286 und das des Kochsalzes 2,3: so finden wir, dafs jenes aus den zerstörten krystallinischen Gebirgsarten ausgelaugte Kochsalz ein Meer von 11000 Fufs mittlerer Tiefe mit so viel Kochsalz versehen haben würde, als wir dermalen in ihm finden. Ob man diese Tiefe von 11000 Fufs für eine approximative mittlere annehmen könne, ist ebenso wenig zu bejahen, als zu verneinen.

Sollte die gefundene Menge nicht hinreichen für das im Meere enthaltene Kochsalz, und für die mächtigen Steinsalz-Lager, von denen wir gewifs nur die wenigsten kennen: so kann dadurch unsere Ansicht von der Entstehung des Salzgehaltes in ihm nicht beeinträchtigt werden. Die Schätzung, dafs die Dicke der zerstörten krystallinischen Erdkruste zwei Meilen betragen habe, kann sehr weit unter der Wahrheit stehen. Ebenso kann der Kochsalzgehalt in den zerstörten krystallinischen Gesteinen, im Mittel, bei weitem mehr betragen haben, als jene Analyse des Porphyrs geliefert hat. Genug, dafs wir selbst nach diesen Datis auf eine grofse Zahl kommen.

So roh, als alle diese Schätzungen sind, so führen sie doch zu der Ueberzeugung, dafs sie weit unter der Wahrheit bleiben. Alle geologischen Processe, die Verwitterung und Zerstörung der krystallinischen Gesteine, welche nöthig waren, um Material für die Bildung sedimentärer Gesteine zu lie-

Digitized by

fern, die Vegetation der pflanzlichen Substanzen zur Bildung der mächtigen Steinkohlen-Lager, und so manches Andere, worauf wir später zurückkommen, führen auf grofse geologische Perioden. Man kann sagen, alle Zeiträume, auf welche man kommt, sei es dafs, auf diese oder auf jene Voraussetzungen gebaut, die Rechnungen geführt werden, überbieten sich gegenseitig; sie zeigen uns, dafs unser kurzes Lebensalter, der empirische Maafsstab für die Schätzung von Zeiträumen, alle Calculationen auf ein Minimum zurückführt. So wie den Armen der Maafsstab zur Vergleichung ihres Besitzes mit dem der Reichen fehlt: so fehlt uns Allen der Maafsstab zur Vergleichung unserer Lebensdauer mit geologischen Zeiträumen. Wirkungen in der unorganischen Natur, die für den Menschen, wenn er sie von seiner Geburt bis zu seinem Tode verfolgen könnte, unmerklich erscheinen würden, zeigen sich, als vollendete Erscheinungen, in unberechenbarer Gröfse und Ausdehnung.

Vergröfsert sich der Zeitraum der Extraction des Kochsalzes, fällt er mit der grofsen Periode der sedimentären Bildungen zusammen: so vermindert sich der Kochsalz-Gehalt in den Gewässern, welchen wir anzunehmen brauchen, um den des Meeres zu erreichen. Das Kochsalz in den *Carlsbader* Thermen ist als mittlerer Gehalt der circulirenden Gewässer zu hoch angenommen. Das Mittel aus einer gröfseren Zahl von Quellen, deren Kochsalz nicht von steinsalzführenden Schichten, sondern von krystallinischen Gesteinen herrührt, kommt der Wahrheit näher. Der mittlere Kochsalz-Gehalt der Mineralquellen in den Umgebungen des *Laacher See's* u. s. w. (S. 357) ist $\frac{12}{1000000}$. Legen wir diesen Gehalt der Rechnung zum Grunde, und setzen wir für die Zeit der Extraction 16 Millionen Jahre: so ergiebt sich unter den übrigen obigen Voraussetzungen, dafs eine 1 Fufs hohe Wassersäule des Meeres, wenn sie 208 Mal circulirt, so viel Kochsalz dem Meere zuführt, als letzteres dermalen enthält. Dauerte diese Wasser-Circulation 16 Millionen Jahre, so erlangte ein Meer von 76923 F. Tiefe seinen dermaligen Kochsalz-Gehalt. Da diese Zahl noch viel gröfser, als die oben gefundene ist, und die mittlere Tiefe des Meeres gewifs bei weitem übertrifft: so kann sich der mittlere Kochsalz-Gehalt, welchen die Gewässer wäh-

Digitized by Google

rend der, 16 Millionen Jahre langen, Extractions-Periode ausgezogen haben, noch bedeutend vermindern, und doch war er hinreichend, das Meerwasser während dieses Zeitraums mit derjenigen Menge Kochsalz zu versehen, die wir dermalen in ihm finden.

Wasser, welches 1 Milliontel Kochsalz enthält, bildet die Gränze der Reaction des salpetersauren Silberoxyds. Nicht augenblicklich, aber doch bald nach dem Zusatze desselben trübt sich das Wasser. Quellen, welche, wie die oben (S. 559 u. 561) angeführten, von salpetersaurem Silberoxyd kaum oder gar nicht getrübt werden, gehören zu den grofsen Seltenheiten. Bei weitem am häufigsten erfolgt die Trübung in Quellwassern augenblicklich. Dem gemäfs dürfen wir wohl $\frac{1}{100000}$ Kochsalz als Mittel in allen dem Meere, während der sedimentären Periode zugeflossenen und noch zufliefsenden, Gewässern annehmen. Unter dieser Voraussetzung kämen wir auf eine mittlere Tiefe des Meeres von 6410 Fufs: eine Tiefe, welche sich nicht sehr weit von der Wahrheit entfernen dürfte.

Diese Rechnungen können nur die Möglichkeit zeigen, dafs von dem Kochsalze, welches die Gewässer dem Meere zuführen, und während der ganzen sedimentären Periode zugeführt haben, der dermalige Salzgehalt in ihm herrühren könne. Wenn Gröfsen, auf welche Calculationen gegründet werden, nicht einmal zwischen einem Maximum und Minimum sich einschliefsen lassen, wie diefs in dem vorliegenden Falle, hinsichtlich des Zeitraums der ganzen Extractions-Periode des Kochsalzes, der Tiefe des Meeres, der Menge des in den Gewässern enthaltenen Kochsalzes und der Mächtigkeit der zerstörten krystallinischen Gebirgsarten der Fall ist: so können die Resultate auf eine numerische Genauigkeit keine Ansprüche machen.

Unsere Aufgabe ist übrigens noch nicht gelöst, wenn wir uns blofs darauf beschränken, die Nothwendigkeit der allmähligen Ansammlung der Salze im Meere nachzuweisen. Die mächtigen Steinsalz-Lager in den sedimentären Formationen, die Salze, womit diese Meeres-Absätze mehr oder weniger getränkt sind, bezeugen, welche grofse Quantitäten dieser ehemaligen Bestandtheile des Meerwassers sich schon abgesetzt haben. Noch viel weniger, als das Salz im Meere,

Digitized by

können wir diese, gröfstentheils in den sedimentären Formationen noch vergrabenen, Salz-Niederlagen schätzen.

Sollte aber der Umstand, dafs, nach aller Wahrscheinlichkeit, die Menge der Salze im Meere und in den sedimentären Bildungen, zusammen genommen, diejenige weit übersteigt, welche das Facit unserer Calculation war, uns bestimmen, nach anderen unbekannten Quellen uns umzusehen? — Eine andere Quelle, als im Innern unserer Erde, können wir nicht suchen. Nur darin kann sich eine Verschiedenheit der Ansichten herausstellen, dafs man sich, statt einer allmähligen Extraction der Salze aus den krystallinischen Gesteinen durch Gewässer, ein Aufsteigen derselben in Spalten dächte, und sich hierbei auf die bei den Ausbrüchen des *Vesuv's* und anderer Vulkane, dem Anscheine nach, stattgefundenen Salz-Sublimationen bezöge. Hier treten aber gröfsere Schwierigkeiten entgegen, auf welche wir später zurückkommen werden.

Uns scheint es consequenter, von einer allgemeinen Thatsache, von der Gegenwart des Kochsalzes in allen krystallinischen Gesteinen auszugehen; die Extraction desselben in Folge ihrer allmähligen Verwitterung und Zerstörung reiht sich dann als eine zweite Thatsache unmittelbar an. Haben wir solche Thatsachen erkannt, so kann das Quantitative in der Wirkung nicht mehr als Hindernifs entgegen treten. Die Zweifler verweisen wir auf die Mächtigkeit der sedimentären Formationen, welche die Mächtigkeit der zerstörten krystallinischen Gebirgsarten, die das Material zu jenen geliefert haben, repräsentiren. Ein Bruchtheil dieser Massen sind die aus ihnen extrahirten Salze; wie grofs er ist, diefs können wir nur sehr oberflächlich schätzen. Uebrigens machen wir jene Zweifler noch auf folgende Verhältnisse aufmerksam.

Zur Zeit, als die Oberflächen-Temperatur unseres Planeten unter den Siedpunct des Wassers, bei dem damaligen Atmosphären-Druck, herabgekommen war, und das bis dahin im gasförmigen Zustande im Luftkreise schwebende Wasser sich condensirt hatte, begann der Wasserlauf auf Erden. Diefs war der Anfang der sedimentären Periode und der Extraction der Salze aus den Gesteinen Diese Extraction und die allmählige Zersetzung der Gesteine mufste damals, als dieselben und die Gewässer eine höhere Temperatur hatten, in einem

Digitized by Google

höheren Grade, als jetzt, erfolgen. Die Wasser-Circulation ging damals, in Folge der höheren Oberflächen-Temperatur und der defshalb vermehrten Verdunstung, viel rascher von Statten, als heut zu Tage. Nach den oben (S. 569) auf Versuche gegründeten Schlüssen ist zu vermuthen, dafs die ersten, auf die Erdoberfläche gelangten Gewässer sogleich eine Menge von Chlorüren zur Auflösung vorfanden. In jener früheren Periode wirkten daher mehrere Ursachen zusammen, die Extraction der Salze in den krystallinischen Gesteinen und ihre Zersetzung zu beschleunigen.

Die Erscheinungen heut zu Tage zeigen endlich, dafs aus krystallinischen Gesteinen um so mehr Salze ausgezogen werden, je mehr sie zersetzt werden. Daher laugen die süfsen Gewässer aus ihnen viel weniger Salze aus, als die Sauerwasser; denn in jenem Falle ist es eine Auslaugung mit langsam fortschreitender Zersetzung. Alle Gesteine aber, welche das Material zu den sedimentären Bildungen geliefert haben, sind mehr oder weniger vollständig zersetzt worden, und haben daher den gröfsten Theil ihres Salzgehaltes den Gewässern abgetreten.

Ueber den Ursprung des Salzes im Meer hatten frühere Physiker zum Theil die seltsamsten Ansichten. Sie einer Kritik unterwerfen zu wollen, würde keinen Zweck haben, da sie, so lange, als man nicht die Bestandtheile des Meerwassers und der sich in dasselbe ergiefsenden Gewässer kannte, kein Fundament hatten. Aber ohne solches Fundament war Halley *), länger als vor hundert Jahren, schon auf dem rechten Wege. Nach ihm haben die Flüsse die Salze allmählig dem Meere zugeführt, dessen Menge stets bis zum dermaligen Salzgehalte zunehmen mufste, indem die Salztheile der Erde stets mehr weggespült wurden, während blofs süfses Wasser durch Verdunstung aus dem Meere aufsteigt und in den Hydrometeoren wieder zurückkehrt.

So klar und bestimmt hatte sich kein früherer und kein späterer Physiker geäufsert. Man sieht, wie sich der Genius überall und selbst in empirischen Wissenschaften auch dann Bahn bricht, wenn das Feld durch die Fackel des Experiments noch nicht erleuchtet ist.

*) Philos. Trans. No. 344.

Digitized by Google

Die neueste Ansicht von der Bildung der Salze im Meere stellte Alex. Petzholdt auf *). Wenn wir diese Ansicht etwas ausführlicher beleuchten, so geschieht es hauptsächlich in der Absicht, um einen Grundfehler aufzudecken, woran die meisten plutonischen Theorien leiden: dafs man nämlich nach Belieben Stoffe im isolirten Zustande auf die Erdoberfläche oder in die Atmosphäre kommen läfst, und ihnen dort irgend eine Rolle zutheilt, wie man sie eben braucht, ohne zu fragen, ob diefs mit den Fundamentalsätzen solcher Theorien übereinstimmt oder nicht.

Petzholdt läfst die Erde zur Zeit ihres Entstehens eine feurige Flüssigkeit sein, worin alle bei sehr grofser Hitze nicht flüchtigen Körper, gleichviel ob im elementaren oder im verbundenen Zustande, geschmolzen enthalten waren, während die bei derselben Hitze flüchtigen als Dämpfe die Kugel rings umgaben. Anfangs, vor der Verdichtung des vorausgesetzten Urnebels, als Alles, was zur heutigen Erde gehört, noch dampfförmig und unverbunden den ungeheuren Raum, welchen der Nebelball einnahm, erfüllte, war überall Gold, Eisen, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel u. s. w.; an jedwedem Puncte des grofsen Raumes befand sich von jedem Körper etwas: kurz überall war Chaos. Selbst nachdem Alles durch Verdichtung einander näher gerückt, und chemische Verbindungen (Verbrennungen, denn nach seiner Ansicht sind die Oxyde nicht als solche in seinem Urnebel vorhanden gewesen) möglich geworden waren, war überall noch von Allem etwas zu finden. Mit der Zeit sonderte sich das Schwerere von dem Leichteren: das erstere sank zu Boden, concentrirte sich, das Leichtere schwamm oben auf, begab sich nach der Peripherie. Dadurch trennte sich die Hauptmasse der Erden und Alkalien von den übrigen schwereren Metallen und ihren Verbindungen.

In jene Dunsthülle verweiset Petzholdt vorzüglich das Wasser, den Stickstoff, die Schwefelsäure, die Salzsäure und noch einige andere Säuren von untergeordneter Menge und Stärke, so wie das Ammoniak; denn der Sauerstoff war damals wohl nur in kaum zu beachtenden Quantitäten vorhan-

*) Geologie. 2te Aufl. 1845. S. 62 ff.

Digitized by Google

den, da er fast gänzlich durch den vorhergehenden Verbrennungsprocefs aufgezehrt worden war.

Bei fortschreitender Abkühlung jener Dunsthülle condensirten sich die darin enthaltenen Dämpfe zu tropfbaren, obwohl immer noch sehr warmen Flüssigkeiten, und fielen als solche auf die ebenfalls kühler gewordene Oberfläche der Erdkugel herab, und bildeten das Urweltmeer. Die in ihm enthaltene Schwefelsäure und Salzsäure zersetzte nun die oberste Lage der Erdkruste, welche aus kohlensauren Alkalien und Erden bestand: es entstanden schwefelsaure Salze und Chlorüre, unter Entwicklung von Kohlensäure, und — die Salze des Meeres waren fertig.

Sehen wir, zu welchen Folgerungen der von Petzholdt angenommene chaotische Zustand der einstens feuerflüssigen Erde führt. Waren überall Sauerstoff und Schwefel vorhanden, so mufste auch überall Schwefelsäure *) gegenwärtig sein, oder vielmehr, die Elemente derselben konnten im unverbundenen Zustande in erhöhter Temperatur gar nicht neben einander bestehen. Aber auch diese Säure konnte, neben den überall gegenwärtigen kohlensauren Alkalien und Erden, nicht unverbunden bleiben, und um so weniger, da aufser den Basen, womit heut zu Tage alle Schwefelsäure verbunden vorkommt, eine bei weitem gröfsere Menge mit der schwächeren Kohlensäure in Verbindung war und noch ist. Unmöglich konnte eine Säure, wie die Schwefelsäure, welche, im Verhältnisse ihrer Menge, mit einer ungeheuern Quantität von Basen in Berührung war, zu denen sie grofse Verwandtschaft hat und mit denen sie Verbindungen darstellt, welche selbst nicht durch die höchsten Hitzgrade zersetzt werden, unverbunden mit diesen Basen bleiben und sich verflüchtigen.

Zweien Einwendungen, die man vielleicht dagegen machen möchte, wollen wir zuvorkommen.

Die feuerbeständige Kieselsäure treibt die flüchtige Schwefelsäure aus ihren Verbindungen aus; da nun Kieselsäure in

---

*) Was wir gegen die Anwesenheit von Schwefelsäure in jener Dunsthülle zu erinnern haben, bezieht sich, mutatis mutandis, auch auf die von Petzholdt vorausgesetzte Gegenwart der Salzsäure.

Digitized by

der geschmolzenen Urmasse in grofsem Ueberschusse vorhanden war, so konnten keine schwefelsauren Salze existirt, und die Schwefelsäure mufste sich verflüchtigt haben. Weder Petzholdt noch andere Plutonisten können jedoch diese Einwendung machen, da sie alle die Präexistenz der auf Erden vorkommenden Carbonate (Urkalk und Urdolomit) annehmen. Die durch die Kieselsäure verdrängte Schwefelsäure würde sich aber doch die Freiheit genommen haben, die Stelle der Kohlensäure in den Carbonaten einzunehmen.

Die zweite Einwendung könnte sich auf Vorgänge in den Vulkanen beziehen, aus denen sich wirklich schweflige Säure entwickelt.

Man möchte vermuthen, es werde schwerlich noch Geologen geben, welche diese Säure oder deren Elemente für etwas Ursprüngliches im Heerde der Vulkane halten; obgleich wir uns nicht dafür verbürgen können, dafs es wirklich keine solchen Geologen mehr giebt. Alles was die Vulkane an geschmolzenen Substanzen zu Tage bringen, ist von der Art, dafs es sehr leicht mit Schwefel zusammenschmilzt und Schwefelmetalle bildet. Neben Lava kann daher kein Schwefel unverbunden im Heerde der Vulkane existiren. Wenn aber die Exhalationen von schwefliger Säure und von Schwefelwasserstoff aus den Kratern, die Sublimationen des Schwefels in ihnen von zersetzten Schwefelverbindungen herrühren: so fragen wir, was ist damit gewonnen, wenn man sich solche Processe in jener Erdbildungs-Periode in einem so sehr vergröfserten Maafsstabe denkt, dafs sich die ganze Atmosphäre mit schwefelsauren Dämpfen erfüllen konnte? —

Man müfste Schwefelmetalle sich zersetzen, den ausgeschiedenen Schwefel an der Luft sich säuren, die schweflige Säure als Dampf in die Atmosphäre übergehen und wieder auf die Erdoberfläche zurückkehren lassen, damit die daselbst vorhandenen Carbonate zersetzt würden.

Zeigt es sich nicht ganz offenbar, dass die Natur die Sache viel einfacher gemacht hat? — Mit den vorhandenen Massen in der feuerflüssigen Erde, woraus sie die krystallinischen Gesteine gebildet hat, brachte sie, wenn auch in sehr geringen Mengen, schwefelsaure Salze auf die Oberfläche und

Digitized by

durch Wasser laugte sie dieselben aus, wie wir gesehen haben.

Läfst Petzholdt die ungleich gröfsere Menge der Silicate erst aus ihren Elementen sich bilden: so wird es ihm nicht schwer werden, auch an derselben Stelle, da sich, nach seiner Ansicht, an allen Orten Sauerstoff, Schwefel und Kalium befanden, schwefelsaure Salze sich bilden zu lassen. Da übrigens selbst die Allmacht diese drei Stoffe nicht neben einander hätte aufspeichern können, ohne dafs sich dieselben, in der vorausgesetzten hohen Temperatur, mit einander zu schwefelsaurem Kali verbunden hätten, sofern sie nicht die Wirkung der chemischen Verwandtschaft aufgehoben hätte: so können wir an ihr isolirtes Bestehen durchaus nicht glauben. Wir sehen wenigstens nicht ein, welchen Zweck die Allmacht gehabt haben könnte, zuerst elementare Stoffe zu schaffen, sie in einem Raume pêle-mêle zu vertheilen, und um dieſs zu können, die von ihr geschaffene Kraft, welche wir chemische Verwandtschaft nennen, eine Zeit lang zu suspendiren, und dann auf einmal wieder in Wirksamkeit zu setzen. Ist es nicht viel einfacher, anzunehmen, dafs das Zusammengesetzte, wie wir es finden, aus der Hand des Schöpfers hervorgegangen ist? — Uns kommt die Erschaffung des Zusammengesetzten nicht weniger bewunderungswürdig, als die des Einfachen vor.

Unendlich einfacher werden alle Vorstellungen, und wir halten uns genau an die Empirie, wenn wir die Materie nehmen, wie wir sie finden. Einfache Stoffe haben wir aber noch nie im Mineralreiche gefunden; denn selbst das gediegene Gold und das gediegene Platin sind Verbindungen verschiedener Metalle mit einander, und der edelste unter allen Körpern, der Diamant, läfst etwas fremdes nach seinem Verbrennen zurück. Nach chemischer Reinheit streben wir in unseren Laboratorien, die Natur kennt sie, das Wort im absoluten Sinne genommen, nicht.

Petzholdt's Theorie bietet übrigens noch andere schwache Seiten dar. Wir wollen uns nicht daran stofsen, dafs sie in der Dunsthülle Ammoniak, neben Schwefelsäure und Salzsäure, bestehen läfst; es wird hierbei wohl stillschweigend vorausgesetzt, dafs letztere gegen ersteres in grofsem Ueber-

Digitized by

schusse vorhanden waren, und daher durch Neutralisation nur ein geringer Theil der Säuren verschlungen werden konnte; was aber die Absonderung der feuerflüssigen Masse in verschiedene Schichten, nach dem ungleichen specifischen Gewichte, betrifft: so stöfst eine solche Annahme gar zu sehr gegen physikalische und chemische Gesetze.

Glaubt Petzholdt wirklich, dafs die Unterschiede im specifischen Gewichte des Kali-, Natron-, Kalk- und Magnesia-Carbonats hinreichen, eine Absonderung derselben aus ihrem geschmolzenen Gemische zu bewirken: so hätten wir als oberste Schicht das kohlensaure Kali, welches zuerst von dem vorausgesetzten sauren Urweltmeer abgenagt worden wäre. Diese Schicht mufste aber gegen die folgende, gegen das kohlensaure Natron, sehr dünn gewesen sein, da das Kalisalz im Meerwasser nur ungefähr $\frac{1}{20}$ von den Natronsalzen beträgt. Es mufs also eine neue Hypothese ersonnen werden, um die Nothwendigkeit dieses Verhältnisses nachzuweisen; denn in den alkalischen Silicaten, welche zuerst auf die Erdoberfläche gekommen sind, zeigt sich gerade das umgekehrte: das Kali überwiegt bedeutend das Natron. Ferner käme der Magnesit, dessen specif. Gewicht 3 ist, unterhalb der feldspathartigen Mineralien, unterhalb des Quarzes und der glimmerartigen Mineralien, nach Petzholdt's eigenen Angaben *), zu liegen.

Diefs sind jedoch Nebensachen; die Hauptsache ist aber die auf keine einzige Thatsache, auf kein einziges Experiment gegründete Annahme, dafs durch Schmelzen gemischte Salze, nach den Unterschieden ihrer specifischen Gewichte, sich von einander absondern sollen, wie sich Oel und Wasser, durch langes Schütteln mit einander gemengt, der Ruhe überlassen, in Schichten über einander lagern. Dieses von Petzholdt gewählte Beispiel pafst auf den vorliegenden Fall nicht im mindesten; denn es ist ein grofser Unterschied zwischen einem Gemenge aus Oel und Wasser und einem Gemische mehrerer Carbonate. Dafs aber Carbonate sich wirklich mit einander mischen können, zeigen der Gaylüssit, der Baryto-Calcit, der Bitterspath, Dolomit, Arragonit u. s. w.

Was überhaupt die Existenz kohlensaurer Salze in feuer-

*) S. 248.

flüssigen Massen, bei Gegenwart von alkalischen Silicaten, betrifft: so werden wir später darauf zurückkommen. Der Widerspruch, dafs sich nach Petzholdt's Ansichten beim uranfänglichen Zusammenziehen seines Nebels u. s. w., eine Menge alkalischer Körper mit der Kohlensäure verbinden mufste, trotz des Vorhandenseins anderer Säuren, zu denen letztere in der Kälte, wie in der Wärme stärkere Verwandtschaft haben: dieser Widerspruch wird von ihm durch die Annahme beseitigt, dafs die alkalischen Erden und Alkalien, unter den damals obwaltenden Verhältnissen, zur Kohlensäure die stärkste Verwandtschaft gehabt haben, was freilich, ihm selbst, sehr sonderbar klingt. Diese Verhältnisse sollen die aufserordentlich hohen Hitzgrade in der Urzeit der Erdbildung gewesen sein: Hitzgrade, die wir heut zu Tage nicht hervorzubringen vermögen.

Der nüchterne und defshalb unbefangene Gehler sagt in seinem trefflichen physikalischen Wörterbuche*) sehr wahr: „Hypothesen dürfen nichts widersprechendes, gegen ausgemachte Wahrheiten oder völlig erwiesene Naturgesetze streitendes enthalten; sie müssen eine vollkommen befriedigende, leichte und ungezwungene Erklärung aller mit ihnen zusammenhängenden Erscheinungen gewähren. Das erste Merkmal einer guten Hypothese ist ihre Simplicität, wenn sie nämlich die Erscheinungen durch die leichtesten und geschwindesten Mittel, mit der gröfsten Ersparnifs und ohne Einführung neuer Substanzen oder Kräfte erklärt. Eine gute Hypothese mufs ferner in Analogie mit den bekannten Gesetzen der Welt stehen. Die Natur ist nie mit sich selbst im Widerspruche, und in allen ihren Werken erblickt man Züge eines allgemeinen Plans, in welchem kein Theil gegen den andern streitet. Findet man also Aehnlichkeit und Uebereinstimmung zwischen Gesetzen, die man feststellen will und denjenigen, die schon entdeckt und bestätigt sind: so kann man die vermutheten Gesetze für wahrscheinlich halten u. s. w."

Hätte man diese wahren Worte von jeher in der Geologie gewürdigt, hätte sie auch Petzholdt berücksichtigt: so würden wir viele unhaltbare Hypothesen weniger haben.

*) Th. II. S. 675.

Digitized by

Unter den Beispielen, welche er aus der Chemie anführt, wonach die Verwandtschaft eines Körpers zu einem andern, bei verschiedenen Temperaturen, verschieden sein kann, würde nur das einzige passen, dafs Quecksilber in dessen Siedhitze mit Sauerstoff sich verbindet, in der Glühehitze ihn hingegen wieder fahren läfst, wenn es nicht gerade das Gegentheil von dem sagte, was er zeigen will. Diefs ist aber nicht das einzige Beispiel, dafs eine stärkere Hitze das in einer geringeren geknüpfte Verwandtschaftsband wieder zerreifset; denn in allen Fällen, wo Hitze eine Scheidung bewirkt, verhält sich's so. Welcher Widerspruch: während sich Kohlensäure in gewöhnlicher und selbst noch in ziemlich erhöhter Temperatur mit Kalk verbindet, und in der Glühehitze wieder fortgeht, soll sie sich in einem noch höheren Hitzgrade mit demselben abermals verbinden! —

Sieht man sich in der Chemie nach Beispielen um zur Prüfung geologischer Hypothesen, was nur zu billigen ist: so kommt es darauf an, die rechten zu wählen. Sehr nahe liegt aber das allgemeine Gesetz, dafs in der Glühehitze alle flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen durch feuerbeständige ausgeschieden werden; letztere mögen auch noch so schwache Säuren sein. So treibt die schwache Kieselsäure oder Borsäure die starke Schwefelsäure in der Glühehitze aus. Wir wollen es Petzholdt überlassen, unter dieses allgemeine Gesetz den von ihm angenommenen Fall, dafs die schwache und flüchtige Kohlensäure in den höchsten Hitzgraden die starke und viel weniger flüchtige Schwefelsäure austreibe, zu subsumiren; denn mit dem beliebten Auskunftsmittel, zu welchem die Ultraplutonisten so oft Zuflucht nehmen, wenn es mit den Verwandtschaftsgesetzen nicht mehr geht, mit dem Drucke, kommt man hier, nach seiner eigenen Aeufserung, nicht fort. Was endlich die Annahme jener ungeheuern Urhitzgrade betrifft, so gehört sie gleichfalls zu den unbegründeten Hypothesen. Die Lava, welche aus einer Tiefe kommt, bis zu welcher die Abkühlung unserer Erde gewifs noch nicht gedrungen ist, bringt uns Hitzgrade, die weit unter denen liegen, welche wir künstlich hervorbringen können. Schliefslich dürfen wir indefs nicht unerwähnt lassen, dafs

Petzholdt *) hinsichtlich der Entstehung des Gypses und des Steinsalzes keineswegs der mehrmals aufgetauchten plutonischen Ansicht huldigt, sondern dieselbe mit gewichtigen Gründen bekämpft.

Die immer fort stattfindende Zunahme des Salzgehaltes im Meere haben wir als eine Nothwendigkeit erkannt; diefs wird Niemand in Abrede stellen. Ob aber diese Zunahme schon nach Jahrhunderten durch die Analyse nachgewiesen werden könne, wollen wir dahin gestellt lassen. Nehmen wir mit G. G. Schmidt an, die jährliche Wassermenge, welche durch die sämmtlichen Ströme auf Erden dem Meere zugeführt wird, betrage 75 Kubikmeilen und diese Gewässer enthalten, dem Obigen (S. 578) gemäfs, durchschnittlich $\frac{1}{1000000}$ Kochsalz: so würden dadurch jährlich 654121 Mill. Pfund Salz in das Meer gelangen. Hält man $\frac{1}{100000}$ Kochsalz für das Wasser der Flüsse zu hoch, setzt man die Gränze der Empfindlichkeit des salpetersauren Silberoxyds in seiner Reaction auf Kochsalz für den mittleren Salzgehalt der Flüsse, d. i. $\frac{1}{10000000}$ **): so bleiben immer noch 65412 Mill. Pfund Salz übrig, welche dem Meere jährlich zugeführt werden.

Eine qualitative Veränderlichkeit des Meerwassers ist in hohem Grade wahrscheinlich; denn dafs die Quellen dem Meere die verschiedenen Salze, woraus sich die Bestandtheile desselben bilden, genau in dem Verhältnisse zuführen sollten, in welchem sie darin enthalten sind, setzt Umstände voraus, welche in der Natur nicht angenommen werden können. Noch viel weniger ist aber zu erwarten, das im Laufe von Jahrhunderten eine solche qualitative Veränderung durch chemische Analysen erkannt werden sollte.

---

*) S. 334 ff.

**) Diese Zahl dürfte nicht zu hoch sein; denn als ich, im vergangenen Frühjahre, Rheinwasser bei ungewöhnlich hohem Wasserstande, wo mithin eine grofse Menge Regen- und Schneewasser im hohen Grade verdünnend wirkte, mit salpetersaurem Silberoxyd prüfte, zeigte sich bald hierauf ein schwaches Opalisiren. Das Wasser enthielt daher gewifs nicht unter $\frac{1}{10000000}$ Kochsalz. Beim gewöhnlichen Wasserstande des *Rheins*, trübt dieses Reagens so stark, dafs das Kochsalz mehr als $\frac{1}{100000}$ beträgt.

Digitized by

Nachdem uns Vorkommen und Bildung des Gypses nach verschiedenen Seiten hin zu Gegenständen geführt haben, welche sich folgerecht an einander reihten, kehren wir zur Betrachtung der übrigen schwefelsauren Salze, die in der Natur vorkommen, zurück. Es sind nur die schwefelsaure Magnesia, das schwefelsaure Natron, der schwefelsaure Baryt und der schwefelsaure Strontian, welche unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen; denn die schwefelsaure Thonerde, der Eisen- und Kupfervitriol, welche vor unsern Augen aus Schwefelmetallen durch Oxydation sich bilden, können hier kein Gegenstand der Betrachtung sein.

In Beziehung auf die Bildung der schwefelsauren Magnesia stellten wir folgende Versuche an.

Fein geriebener und geschlämmter Porphyr	100	Gran
Schwefelsaure Magnesia	10	„
	110	„

wurden mit einander gemengt und bis zum Zusammensintern geglüht

Das Ganze verlor an Gewicht . .	1,75	„
	108,25	„

Nach dem Auslaugen mit heifsem Wasser blieben zurück . . . . . 100,56 „

	7,69	„

Die Schwefelsäure in der ausgelaugten Flüssigkeit betrug . . . . . 4,89 „

Die Alkalien (Natron und Kali) betrugen 0,48 „

Es waren damnach vorhanden:

Schwefelsaure Magnesia . . .	6,47	„
Schwefelsaure Alkalien, als schwefelsaures Natron berechnet	1,10	„
Sa.	7,57	„

Diefs stimmt mit den obigen 7,69 Gr. überein bis auf . . . . . 0,12 „

In der angewandten schwefelsauren Magnesia betrug die Schwefelsäure . . . 6,60 Gran
Davon die gefundene Schwefelsäure abgezogen, bleiben . . . . . 1,71 „
welches mit dem Gewichtsverluste beim Glühen übereinstimmt bis auf . . . 0,04 „

Es hatte sich demnach durch Zerlegung eines Antheils schwefelsaurer Magnesia, wahrscheinlich durch den Quarz im Porphyr, 1,75 Gr. Schwefelsäure verflüchtigt, und ein Theil mit den Alkalien desselben verbunden. Die Verwandtschaft dieser Säure zu den Alkalien ist daher gröfser, als die zur Magnesia. Mit Wahrscheinlichkeit ist zu vermuthen, dafs die Zersetzung der schwefelsauren Magnesia vollständig erfolgt sein würde, wenn das Glühen derselben mit dem Porphyr lange Zeit fortgesetzt worden wäre. Wie dem aber auch sei, daran ist nicht zu zweifeln, dafs die geringen, häufig kaum nachweisbaren Spuren von Schwefelsäure in manchen krystallinischen Gesteinen weder an Kalk noch an Magnesia, sondern nur an Alkalien gebunden sein können, oder wenigstens nur in diesen Verbindungen ausgelaugt werden.

Zum Ueberflusse wurden noch 100 Gran Porphyr mit 10 Gran schwefelsaurem Natron bis zum Zusammensintern geglüht, wobei ein Gewichtsverlust von 1,03 Gr. eintrat. In der ausgelaugten Flüssigkeit fanden sich Spuren von Eisen, Thonerde und Kalkerde, die aber so unbedeutend waren, dafs sie gar nicht in Betracht kommen. Diese Minima sind ohne Zweifel mit dem schwefelsauren Natron ausgelaugt worden, wie es gleichfalls bei der Analyse der Mineralwasser, beim Auslaugen des Rückstandes nach dem Abdampfen, wobei mit den löslichen Salzen stets Minima der unlöslichen extrahirt werden, geschieht. In keinem Falle fand eine Zerlegung einer auch noch so geringen Menge schwefelsauren Natrons durch die Kalkerde und Magnesia statt. Also auch in diesem Versuche wurde die Schwefelsäure nur in Verbindung mit Alkalien ausgelaugt.

Endlich wurden fein geschlämmter Porphyr 100 Gran
und Chlormagnesium, wasserfreies, . . 15,05 „
115,05 „

Digitized by

mit einander gemengt und geglüht und erlitten einen Gewichtsverlust von . . .	4,85	Gran
	110,20	„
Nach dem Auslaugen blieben zurück .	105,82	„
Es wurden also aufgelöst . .	4,38	„

welche gröfseren Theils aus Chlormagnesium und aus einer geringen Menge eines alkalischen Chlorürs bestanden.

Also auch hier, wie bei den obigen Versuchen mit Chlorcalcium (S. 567 und 568) hatte sich das Chlor zwischen dem Metalle der alkalischen Erde und des Alkali getheilt. Beide Chlorüre, Chlornatrium und Chlormagnesium, können also ebenfalls in einem auf feuerflüssigem Wege entstandenen Gesteine neben einander bestehen, welches mit dem gleichzeitigen Vorkommen beider Chlorüre in Quellen vollkommen übereinstimmt.

Der bedeutende Gewichtsverlust beim Glühen und die bedeutende Gewichtszunahme des ausgelaugten Gesteins im vorstehenden Versuche zeigen, dafs Chlormagnesium noch leichter, als Chlorcalcium durch Quarz oder Kieselsäure zersetzt und dadurch Magnesiasilicat gebildet wird. Die oben (S. 569) aus der Verflüchtigung des Chlors gezogenen Folgerungen gelten also auch hier.

Wie den Gyps, müssen wir daher auch das Bittersalz für eine secundäre Bildung, wahrscheinlich durch gegenseitige Zersetzung der beiden ursprünglichen Salze, Chlormagnesium und schwefelsauren Natrons, entstanden, halten. Da es ein Bestandtheil des Meerwassers ist, so können wir es in allen sedimentären Formationen, welche sich im Meere gebildet haben, finden.

Es kommt als Efflorescens aus dem Boden, zuweilen in sehr bedeutender Menge, besonders nach starken Regengüssen, wie in den Steppen *Sibirien's*, in *Andalusien*, *Catalonien*, auf dem Eiland *Milo*, in alten Bergwerken, Steinbrüchen, Höhlen u. s. w. vor. Es findet sich auf Klüften des Thonschiefers und des Kalksteins, auf Braunkohle, in Mergel-Ablagerungen und auf Erzlagerstätten. Aufser auf Gneifs bei *Freiberg*, scheint es nicht auf krystallinischen Gesteinen ange-

Digitized by

troffen zu werden, welches ganz besonders für seine Nichtexistenz in denselben spricht. Sein Vorkommen in Begleitung mit Kochsalz und Gyps weiset theils den gemeinschaftlichen Absatz aus dem Meere, theils eine durch Zersetzung des Gypses entstandene neue Bildung nach.

Nach Suckow *) soll nämlich das Ausblühen des Bittersalzes in der Umgegend von *Jena* von einer Zersetzung der kohlensauren Magnesia im Bitterspathe durch Gyps herrühren. Nach Mitscherlich **) zersetzt sich wirklich eine Gyps-Lösung durch kohlensaure Magnesia innerhalb 14 Tagen vollständig in kohlensauren Kalk und in schwefelsaure Magnesia. Hieraus erklärt er die Entstehung der sogenannten Bitterwasser. Bei *Saidschütz* und *Sedlitz* in *Böhmen* werden nämlich Gruben im dortigen Mergel bis zu einer bestimmten Tiefe gegraben, in welchen sich das Mineralwasser ansammelt. Der Gyps im Mergel löst sich im Wasser auf und zersetzt die kohlensaure Magnesia des Mergels; neue Quantitäten Gyps lösen sich auf und zersetzen sich wieder. Auf diese Weise kann z. B. eine Quelle einen geringen aber constanten Gehalt an schwefelsaurer Magnesia zeigen, wenn sie zuerst durch ein Gyps-Lager, wovon sie auflöst, so viel sie vermag, und dann durch ein Lager von Magnesiakalkstein dringt.

Struve ***) hält Gyps, kohlensauren Kalk, verwitterten Klingstein und verwitterten Basalt für die Hauptstoffe zur Bildung der in den dortigen Bitterwassern enthaltenen Salze, und denkt sich den Proceſs auf folgende Weise. Nachdem das durch dieses Gemeng filtrirende Wasser Gyps aufgelöst hat, tritt zwischen diesem und den Natron- und Magnesia-Silicaten eine gegenseitige Zersetzung ein, wobei schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia und Kalksilicat entstehen.

Von der Zersetzung des Gypses durch Natronsilicat kann man sich leicht überzeugen, wenn man zu einer Gyps-Lösung eine Lösung von Natronsilicat setzt; denn es fällt Kalksilicat nieder, und schwefelsaures Natron tritt in die Auflösung.

---

*) Journ. für pract. Chemie Bd. VIII. S. 409.

**) Lehrb. d. Chemie 2te Aufl. Bd. II. S. 144.

***) A. a. O. H. 2. S. 55.

Digitized by

Gieſst man eine Gyps-Auflösung auf Magnesiasilicat, so bemerkt man zwar nach einigen Stunden eine geringe Zersetzung, indem sich in der Flüssigkeit, neben Kalk, Magnesia findet; aber selbst nach 14 Tagen fand ich die Zersetzung nur wenig fortgeschritten. Jeden Falls mufs in der Natur ein sehr langes Verweilen einer Gyps-Auflösung in einem Magnesiasilicat-Lager stattfinden, wenn vollständige Zersetzung erfolgen soll.

Durch Extraction des Mergels von *Saidschütz* und *Püllna* mit reinem Wasser erhielt Struve wirklich Salzlösungen, in denen die Bestandtheile nahe in demselben Verhältnisse, wie in den dortigen Bitterwassern vorhanden waren.

Gegen Struve's Annahme, dafs das im Basalte und Klingsteine enthaltene Kochsalz und das entstandene Bittersalz sich gegenseitig in schwefelsaures Natron und Chlormagnesium zersetzen, ist zu erinnern, dafs eine solche Zersetzung nur in der Frostkälte erfolgen kann, indem nur dann schwefelsaures Natron herauskrystallisirt; dagegen in der Temperatur, welche jene Bitterwasser haben, krystallisirt bei der Verdunstung nie dieses Salz, sondern schwefelsaure Magnesia heraus. Nach der wahrscheinlichen Annahme, dafs die Salze in einer Auflösung so neben einander bestehen, wie sie beim Verdunsten des Wassers sich ausscheiden, kann man daher jene Zersetzung nicht annehmen; sondern das aus dem Basalte und Klingsteine extrahirte Kochsalz geht als solches in die Salzlösung ein.

Hermann *) führt an, dafs die Mergel am Abhange des *Kaukasus*, welche in der Regel sehr salzreich sind, wie jene in *Böhmen*, Gyps, Natron- und Magnesia-Silicate enthalten und daher gleichfalls die Bildung von schwefelsaurem Natron und Bittersalz veranlassen. Daher die Erscheinung, welche man im Sommer auf dem Wege von *Georgieff's* nach *Piätigorsk* wahrnimmt, dafs zwei Flächen ganz das Ansehen von Schneefeldern haben. Sie bilden das Bett zweier kleiner Seen, die sich in einem solchen Mergellager gebildet haben. Das Wasser, welches sich im Winter und Frühjahr in ihnen sammelt, laugt die Mergelschichten aus, verdunstet dann im

*) Poggend. Annal. Bd. XXII. S. 348.

Sommer und hinterläfst eine oft mehrere Zoll dicke Salzkruste, die aus schwefelsaurem Natron und Bittersalz besteht.

Die schwefelsauren Alkalien gehören, da sie, wie zur Genüge gezeigt worden, aus krystallinischen Gesteinen ausgelaugt werden können, zu den ursprünglichen Bildungen.

Das Vorkommen des schwefelsauren Kali ist bei weitem seltener, als das des schwefelsauren Natron. Neben diesem findet sich jenes manchmal in Mineralquellen, jedoch in sehr geringen Mengen. Wahrscheinlich würde man es als einen viel häufigeren Begleiter finden, wenn man mit gröfserer Sorgfalt darauf prüfte. Auch in manchen Laven des *Vesuv's*, so wie an der Krater-Mündung und in mehreren Efflorescenzen aus vulkanischen Massen kommt es vor.

Das schwefelsaure Natron findet sich, aufser in Quellen, als Efflorescenz aus verschiedenen Gesteinen. Nur dasjenige Salz, welches aus krystallinischen Gesteinen, wie in Klüften aus verwittertem Glimmerschiefer zu *Riedt* bei *Amstäg* in der *Schweiz* und aus vulkanischen Gesteinen, wie unter andern aus Lava des *Vesuv's* (1813) efflorescirt, gehört zu den ursprünglichen Bildungen. Da sich aus dem Meerwasser in einer Temperatur über 0° kein schwefelsaures Natron ausscheiden kann, so ist seine Gegenwart in sedimentären Formationen, welche sich aus dem Meere abgesetzt haben, nicht zu erwarten. Findet es sich dennoch, wie im Keupergyps und in Klüften von Thongyps, als Efflorescenz aus schieferigem Mergel, aus dem Boden, wie z. B. in den *Kaspischen* und *Sibirischen* Steppen, in der Nähe gewisser Seen *) und Moräste in *Ungarn* und

*) Darwin berichtet (Naturwissenschaftliche Reisen. Deutsch von Dieffenbach Th. I. S. 74), dafs an den Ufern eines grofsen Salzsee's oder einer Salina, 15 Meilen von der Stadt *El Carmen* oder *Patagones* am *Rio Negro*, unzählige grofse, im Schlamme eingelagerte Krystalle von Gyps sich finden, während andere aus schwefelsaurem Natron umher zerstreut liegen. Eben so kommen in manchen Theilen von *Südamerika*, wo das Klima mäfsig trocken ist, Incrustationen von diesem Salze, mit sehr geringer Menge Kochsalz vermengt vor. Nirgends hat sie Darwin (S. 89) so verbreitet gesehen, als in der Nähe von *Bahia Blanca*. So lange der Boden an diesen Stellen feucht ist, sieht man nichts, als eine ausgedehnte Ebene, die aus einem schwarzen, schlammigen Boden be-

Digitized by Google

in Steinsalzlagern *): so ist es entweder eine spätere Regeneration, oder ein Absatz aus Mineralquellen.

In dem Vorhergehenden ist schon einer Regeneration dieses Salzes durch gegenseitige Zersetzung von Gyps und Natronsilicat gedacht worden. Struve **) erhielt, als er ein Pfund geschlämmten Klingstein, der also schon den gröfsten Theil seiner löslichen Salze verloren hatte, mit Gyps und Was-

---

steht, der zerstreute Büsche von Saftpflanzen ernährt; trocknet er aber während heifsen Wetters aus, so erscheinen Quadratmeilen Landes mit schwefelsaurem Natron, wie mit mäfsigem Schneegestöber, überzogen. Die Stellen mit solchen Effloreszenzen finden sich entweder auf flachen Districten, die wenige Fufs über dem Seespiegel erhaben sind und aussehen, als wenn sie vor kurzem überschwemmt gewesen wären, oder auf angeschwemmtem, an die Flüsse grenzendem Lande.

Dieses Vorkommen könnte darauf hindeuten, dafs es der Gyps des Seewassers sei, welcher durch Natronsilicate zersetzt wurde; die geringe Menge beigemengten Kochsalzes ist aber dieser Vermuthung entgegen.

Schichten von schwefelsaurem und kohlensaurem Natron, welche Darwin an einigen Stellen, selbst mehrere Zoll dick, im nördlichen *Chili*, im Thale von *Copiapo* fand, sind wahrscheinlich Absätze aus einem Salzsee, der aus Mineralquellen gebildet worden ist, indem diese beiden Salze so häufig als gegenseitige Begleiter in ihnen vorkommen.

*) So zu *Hall* in *Tyrol* (Kopf in Karsten's und v. Dechen's Archiv u. s. w. Bd XV. S. 442) und im *Dürrenberge* zu *Hallein* (Schroll in v. Moll's Jahrbücher u. s. w. H. I. S. 212). An letzterem Orte bricht es in und unmittelbar neben Steinsalz. Oft ist es auch in diesem eingesprengt. In der Thonmasse für sich allein, ohne mit Steinsalz gemengt, hat man es noch nie gefunden. Auch Bittersalz kommt nicht sehr selten, meist unmittelbar neben Steinsalz und schwefelsaurem Natron, vor.

Ob dieses schwefelsaure Natron ein regenerirtes ist, kann nicht bestimmt werden. Die oben bezeichneten Processe haben wenigstens bei diesem Vorkommen im Steinsalze wenig Wahrscheinlichkeit. Wollte man annehmen, das Meer, woraus sich dieser Salzstock abgesetzt hat, habe überschüssiges schwefelsaures Natron enthalten: so könnten Chlorüre von Calcium und Magnesium nicht vorhanden sein.

**) A. a. O. H. 2. S. 52.

Digitized by Google

ser versetzte, nach 8 Tage langem Digeriren, nahe eine Unze schwefelsaures Natron.

Ebenso wird schwefelsaures Natron, unter Absatz von kohlensaurem Kalke regenerirt, wenn Gewässer, kohlensaures Natron enthaltend, über Gyps fliefsen.

Die Zersetzung alkalischer Silicate durch Gyps veranlafst uns zu einigen, wenn auch dem in Rede stehenden Gegenstande etwas fremden Bemerkungen, in Beziehung auf die Wirkungsart des letzteren als Düngungsmittel. Liebig *) ist der Ansicht, dafs der Gyps mit dem kohlensauren Salze aus der Luft oder aus dem Dünger schwefelsaures Ammoniak bilde, und auf diese Weise als ein Fixirungsmittel des Ammoniaks wirke, aus welchem sich die Pflanzen den Stickstoff aneignen. Nach Berzelius **) ist diefs noch nicht durch Versuche erwiesen, und wenn die Erklärung richtig wäre, so müfste der Gyps kräftig auf die Gramineen wirken, welchen das Vermögen gänzlich mangelt, sich Stickstoff, gleichwie die Diadelphisten, aus der Luft anzueignen, wenn er in der Erde fehlt, worin sie wachsen; aber der Gyps ist ohne alle Wirkung auf sie.

Da der Gyps das Kalisilicat in der Ackererde in schwefelsaures Kali umwandelt, welches wir unter den Bestandtheilen der Pflanzenaschen finden: so mufs man die Frage aufwerfen, ob nicht, wenigstens theilweise, seine Wirkung auf die Vegetation in dieser Erzeugung von schwefelsaurem Kali beruht? — Er übt besonders eine vortreffliche Wirkung auf die Diadelphisten, z. B. auf Erbsen, Wicken, Klee, aus.

Da wir einmal Gegenstände der Landwirthschaft berührt haben, so sei es uns gestattet, auf das Chlorcalcium, welches wir als Gemengtheil von Feldsteinporphyr und von Granit kennen gelernt haben, Bezug zu nehmen. Liebig schreibt diesem Salze dieselbe Wirkung auf die Vegetation zu, wie dem Gyps: es zieht Wasser mit grofser Begierde aus der Luft an, hält es zurück und setzt sich mit kohlensaurem Ammoniak zu Salmiak und kohlensaurem Kalke um.

Das Chlorcalcium zersetzt, wie der schwefelsaure Kalk,

---

*) Die organische Chemie u. s. w.

**) Lehrb. d. Chemie 5te Aufl. Bd. III. S. 402.

Digitized by Google

die alkalischen Silicate der Ackererde, wodurch leichtlösliche alkalische Chlorüre (Chlorkalium und Chlornatrium) entstehen. Hat es seine Richtigkeit mit den in neuester Zeit erhaltenen günstigen Resultaten, bei Anwendung des Kochsalzes als Düngungsmittel: so ist zu erwarten, dafs eine Umwandlung des Chlorcalcium in Chlornatrium nur günstig auf die Vegetation wirken könne. Da wir überdiefs Chlornatrium und Chlorkalium in Pflanzenaschen finden, nicht aber Chlorcalcium, schon defshalb nicht, weil es neben schwefelsauren Salzen nicht bestehen kann: so ist zu vermuthen, dafs eine gegenseitige Zersetzung dieses Chlorürs und der kieselsauren Alkalien in der Ackererde, wodurch diese schwerlöslichen Salze in leichtlösliche umgewandelt und die den Pflanzen so nöthigen Alkalien zugeführt werden, nur günstig auf die Vegetation wirken werde.

Bei Mittheilung dieser mit Geologie in Beziehung stehenden landwirthschaftlichen Bemerkungen haben wir vor Augen gehabt, wie die Untersuchung der süfsen Quellen, von denen man mit Bestimmtheit weifs, aus welchen Formationen, krystallinischen oder sedimentären, sie kommen, auch für die Landwirthschaft einigen Werth hat.

Keine Untersuchung kann uns über die in Gebirgsarten enthaltenen löslichen Salze besser belehren, als die der, aus denselben kommenden, süfsen Quellen. Wenn man durch directes Auslaugen kaum mehr nachweisbare Salze erhält, so reagiren die Gewässer immer noch auf Reagentien, sofern es nicht an extrahirbaren Substanzen gänzlich mangelt; denn auf dem meist sehr langen Weg, welchen die Gewässer auf ihrem unterirdischen Laufe durch Gesteine zurücklegen, und bei dem längeren Verweilen in denselben haben sie mehr Gelegenheit, sich mit den Salzen des Gesteins zu sättigen, als beim Auslaugen desselben Gesteins im Laboratorium *). Es ist klar, dafs Quell-

*) Ueberdiefs ist die Prüfung des Auslaugewassers aus Gesteinen mit Schwierigkeiten verknüpft, die bei der der Quellen nicht eintreten. Zerreibt man das Gestein mit destillirtem Wasser und schlämmt es damit, so erhält man stets eine trübe Flüssigkeit, welche auch trüb durch das Filtrum geht. Nur durch Zusatz von Säure, wozu man natürlich keine anderen als Salpeter-

Digitized by Google

wasser, welches nach anhaltend trocknem Wetter noch fliefst, lange in Gesteinen verweilen mufs.

Solche Untersuchungen machen uns mit den Salzen einer Ackererde bekannt, die aus dieser oder jener Gebirgsart erhalten wird, und diese Salze scheiden sich fortwährend aus, sofern unter der Ackererde das Gestein noch ansteht.

Sie zeigen uns, wie selbst geognostisch identische Gebirgsarten sehr verschiedene auflösliche Salze liefern können. So können die oben genannten Feldsteinporphyre bei *Münster am Stein* und die des *Donnersberges*, so wie die Granite an der *Bergstrafse* keine Ackererde geben, welche schwefelsaure Salze enthält. Pflanzen, denen schwefelsaure Alkalien unentbehrlich sind, können daher auf solchem Boden nicht fortkommen, wenn sie nicht durch den Dünger ersetzt werden *).

Auf der anderen Seite werden die *böhmischen* Granite und die übrigen von Struve ausgelaugten dortigen, krystallinischen Gesteine eine, an schwefsauren Salzen reiche Ackererde liefern, welche sich zur Cultur gewisser Pflanzen mehr, als die aus den Graniten der *Bergstrafse* erhaltene eignen wird.

Enthalten Quellen gar keine löslichen Bestandtheile, wie z. B. die oben erwähnte Quelle bei *Dossenheim* (S. 561), welche aus dem bunten Sandsteine kommt: so kann auch eine,

---

oder Essigsäure wählen kann, durch Abdampfen bis zur Trockne und durch Wiederauflösen in Wasser gelingt es, jedoch nicht immer, eine klare Flüssigkeit zu erhalten. Dieser Zusatz von Säuren kann aber den Nachtheil haben, dafs nun Stoffe in Auflösung kommen, welche vom blofsen Wasser nicht ausgezogen werden, und die bei der Prüfung mit Reagentien Täuschungen veranlassen. Alles dieses wird bei Prüfung der Quellen vermieden und man kann in derselben Zeit ein dutzend Quellen untersuchen, in welcher man kaum mit der Untersuchung eines Auslaugewassers fertig wird.

*) Hierbei beziehen wir uns jedoch auf die Anmerkung S. 476, dafs die Untersuchung einer Pflanzenasche noch Stoffe nachweisen kann, welche in Quellen nicht mehr aufgefunden werden können. Es könnte daher nicht befremden, wenn man in der Asche eines auf dem *Donnersberge* gewachsenen Holzes schwefelsaures Kali fände, obwohl die dortigen süfsen Quellen keine Spur davon gezeigt haben. Die Pflanzen wissen zu concentriren, wie die dort angeführten Versuche von Cantu zeigen.

Digitized by Google

aus diesem Gesteine erhaltene Ackererde keine löslichen Salze enthalten, und die Ersetzung derselben durch Dünger wird eine Nothwendigkeit. Wenn überdiefs ein bunter Sandstein, wie der von *Grofswallstadt* bei *Aschaffenburg*, nur geringe Spuren alkalischer Silicate enthält: so kann ein solches Gestein nur eine sehr unfruchtbare Erde geben. Daher mag sich wohl auch die Nothwendigkeit herausgestellt haben, in der *Rheinpfalz*, am südöstlichen Fufse des *Donnersberges*, auf dem bunten Sandsteine (Röthelschiefer nach Gümpel), die Felder mit gebranntem Kalke zu düngen; denn nirgends habe ich so viel Kalköfen auf den Feldern und eine so allgemeine Düngung mit Kalk, als dort, gesehen. Fruchtbarer wird die aus buntem Sandsteine erhaltene Ackererde sein, wenn dieses Gestein, wie das des *Heiligenbergs* bei *Heidelberg*, viele unveränderte Stücke von Feldspath enthält *). Ohne Zweifel verdankt diesem Feldspathe die Umgegend von *Heidelberg* ihre üppige Vegetation. An löslichen Salzen ist übrigens der dortige bunte Sandstein ebenfalls sehr arm, wie die grofse Reinheit der laufenden Brunnen *Heidelbergs* zeigt.

Der Barytspath ist bis jetzt weder als ein mineralogisch bestimmbarer Gemengtheil krystallinischer Gesteine, noch als Gangmasse in Gesteinsgängen gefunden worden. Auf Gängen in den meisten krystallinischen und in vielen sedimentären Gebirgsarten kommt er aber sehr häufig vor. So im Granit, Porphyr, Gneifs, Glimmerschiefer, Hornblendeschiefer, Syenit, Diorit, Mandelstein und Serpentin, so wie im Thonschiefer, in der Steinkohlenformation, im rothen Todtliegenden, im Zechsteine, im körnigen Kalke und im Bergkalke. Sehr häufig trifft man ihn als Gangmasse in Erzgängen in eben genannten Gebirgsarten an.

Wenn sein Auftreten als alleinige, oder doch bei weitem vorwaltende, Ausfüllungsmasse in Gangspalten krystallinischer Gesteine seine Bildung auf nassem Wege für einen Augenblick zweifelhaft lassen könnte: so spricht entschieden dafür sein Vorkommen in Drusenräumen, auf Klüften oder in Nestern von Thonschiefer, Grauwacke, Kupferschiefer, Zech-

*) Lehrbuch d. Chemie von Mitscherlich. Zweite Aufl. Bd. II. S. 158.

stein-Dolomit, im bunten -Keuper- Quader- und tertiären Sandsteine, im Muschelkalke, Lias und in der Juraformation, so wie mit Chalcedon und Kalkspath in Geröllschichten, in Chalcedon-Nieren, im Eisenkiesel, in Höhlungen von Sphärosiderit, im Holzsteine und im Alaunsteine, und endlich als Versteinerungsmittel von Belemniten, Ammoniten und von Holz. Ebenso kann man die Eindrücke, welche seine Krystalle oft von Quarz und Kalkspath erlitten haben, den manchmal zerfressenen Zustand des Quarzes, auf dem sie sitzen, durch eine Bildung auf nassem Wege erklären.

Für dieselbe Bildung spricht die so häufige Begleitung des Barytspaths von Fossilien, wie Brauneisenstein, Eisenocher, Kalkspath u. s. w., welche nur auf nassem Wege entstanden sein können, oder von anderen, wie gediegenes Quecksilber, Arsenik, Schwefel und Zinnober, welche sich in der hohen Temperatur des angenommenen geschmolzenen Baryts verflüchtigt haben würden *).

In jener Beziehung ist besonders bemerkenswerth das Vorkommen gediegenen Silbers auf Erzgängen in Granit, zu *Wittichen* in *Baden*, in draht- baumförmigen und schönen zackigen Gestalten, von Barytspath und anderen Gangmassen begleitet. Die gröfseren und kleineren Parthieen des Barytspaths erscheinen zum Theil festgehalten und getragen von den damit verwachsenen Silberdrähten.

Abgesehen von der Bildungsweise des Silbers, worauf wir später zurückkommen werden, so mufs es doch früher als der Barytspath vorhanden gewesen sein. Wäre aber der letztere als geschmolzene Masse später hinzugetreten, so hätte er jene Silberfäden zu einem Klumpen zusammenschmelzen müssen, da Barytspath ungleich strengflüssiger, als Silber ist. Wollten die Ultraplutonisten annehmen, beide seien im geschmolzenen Zu-

*) Selbst der Annahme, dafs jene flüchtigen Stoffe sich erst in einer späteren Periode, nachdem der Barytspath schon erkaltet war, verflüchtigt und die von ihm leer gelassenen Räume ausgefüllt hätten, ist entgegen zu setzen, dafs doch gewifs die leichtflüssigeren und flüchtigeren Substanzen früher aus dem Innern der Erde aufgestiegen wären, als der so äufsert strengflüssige und feuerbeständige schwefelsaure Baryt.

Digitized by

stande in die Gangspalte getreten: so würde, natürlicher Weise, der strengflüssigere schwefelsaure Baryt früher, als das leichtflüssigere Silber erstarrt sein. Wären auch die Silberfäden auf ähnliche Weise entstanden, wie die kleinen Vegetationen bei der Erstarrung des vollkommen reinen Silbers: so würde doch nicht zu begreifen sein, wie jene dünnen Fäden den längst erstarrten Barytspath hätten tragen und damit verwachsen können. Ohne alle Schwierigkeit erklärt sich aber diese Erscheinung durch die Annahme, dafs Wassertropfen, welche schwefelsauren Baryt aufgelöst enthielten, auf die früher gebildeten Silberdrähte fielen und ihn auf diesen krystallinisch absetzten.

Alles bis jetzt bekannt gewordene Vorkommen des Barytspaths ist ein secundäres. Es gilt in dieser Beziehung ganz dasselbe, was vom Gypse und vom Bittersalze gilt. Aber eben so, wie diese Salze ihre secundären Fundorte wechseln, so scheint es auch beim Barytspath, wie unter anderem beim Strahlbaryt (sogenannten Bologneserstein) der Fall zu sein.

Nicht den mindesten Zweifel an einer Bildung auf nassem Wege läfst der von W. Niccol *) gefundene Barytspathkrystall, worin bedeutende, mit einer Flüssigkeit erfüllte Höhlungen waren, übrig. Als eine Fläche dieses Krystalls auf einem trocknen Steine so weit abgeschliffen wurde, bis sich eine der gröfseren Höhlungen öffnete, flofs die Flüssigkeit aus und bildete auf dem Steine mehrere Tropfen. Nach 24 Stunden hatte sich jeder Tropfen in einen Krystall von schwefelsaurem Baryt verwandelt. Das Zeugnifs Brewster's reicht hin, diese Erscheinung nicht zu bezweifeln.

Wenn man bei unbefangener Würdigung aller Verhältnisse der Fundorte des Barytspaths keinen Augenblick anstehen kann, in ihnen die Bildung dieses Fossils auf nassem Wege anzunehmen: so sind es nicht minder seine chemischen Eigenschaften, welche zu demselben Schlusse führen.

Schon früher bemerkte ich **), dafs im Sefström-schen Ofen, in welchem ich mit Coaks, und bei Anwendung heifsen Windes, alle krystallinischen Gesteine, vom Basalt bis

*) Nach Brewster in Berzelius Jahresbericht. Jahrg. VII. S. 197.

**) Poggend. Annal. Bd. LX. S. 291.

zum Granit, zum vollkommenen Flufs gebracht hatte, der schwefelsaure Baryt nur in Berührung mit dem Tiegel, dessen Erden wahrscheinlich den Flufs befördert hatten, schmolz, im Innern dagegen kaum zusammen sinterte.

Finden wir mächtige Gänge mit Barytspath erfüllt, so mag die Erklärung für den ersten Augenblick zulässig erscheinen, dafs er im geschmolzenen Zustande aufgestiegen sei. Schwieriger wird sie, wenn wir dünne Spalten, wie z. B. auf einem nur 8 Zoll mächtigen Gange im Serpentin, in der Gegend von *Waldheim* in *Sachsen*, damit erfüllt sehen; denn mag man auch noch so hoch die Temperatur einer solchen geschmolzenen Masse annehmen, so müfsten doch die kalten Seitenwände sie sehr bald, und ehe sie bis zu einer nur einigermafsen beträchtlichen Höhe aufgestiegen wäre, zum Erstarren gebracht haben. Welche Gebirgsarten sind es aber, die noch strengflüssiger, wie Barytspath sind, und die mithin der grofsen Hitze in seinem geschmolzenen Zustande hätten widerstehen können? — Würden wir nicht, wenn der Barytspath als geschmolzene Masse aufgestiegen wäre, ihn in innigster Vereinigung mit dem Nebengesteine, mit ihm zusammengeschmolzen finden?

Noch könnte man annehmen, der schwefelsaure Baryt sei in Spalten krystallinischer Gesteine aufgestiegen, als dieselben selbst noch im glühenden Zustande waren, weshalb die Gangmasse einen langen Weg zurücklegen konnte, ehe sie erstarrte. Man könnte sich sogar eine völlige Schmelzung des Nebengesteins bis zu einer gewissen Tiefe und eine abermalige Krystallisation in ihm, während der langsamen Abkühlung, denken, und auf das Verhalten des schwefelsauren Baryts in der Hitze, durch Silicate nicht zersetzt zu werden, Bezug nehmen. Beide geschmolzene Massen, könnte man sagen, krystallisirten für sich und unabhängig und abgesondert von einander. Alles dieses würde indefs keine Anwendung auf Barytspath-Gänge in sedimentären Formationen haben; denn hier konnte das Nebengestein nicht vor dem Aufsteigen des Barytspaths glühend gewesen sein, und wäre es durch die vorausgesetzte feuerflüssige Masse bis zum Schmelzen erhitzt worden: so hätte es bei nachheriger langsamen Abkühlung krystallisiren müssen. Nichts der Art ist aber zu sehen.

Digitized by Google

Später, als meine Bemerkungen erschienen waren, kam G. Leonhard *) auf die schon früher besprochenen **) Barytspath-Gänge zurück, welche bei *Schriesheim* im Porphyr (auch im Granit) aufsetzen, und von welchen der im *Schleichwalde* der bedeutendste ist, indem er eine Mächtigkeit von 8 bis 10 Fufs hat, und unter 75° nach SW. einfällt.

Der obere Theil der Gangmasse der jetzt abgebauten Gänge bestand aus Barytspath, in der Teufe war nur Eisenkiesel. Höchst eigenthümlich waren die Barytspathkrystalle und Bruchstücke, welche mitten im Eisenkiesel, rings umschlossen von demselben lagen und ihm gleichsam porphyrartige Structur verliehen. Uebrigens liegt in der Art und Weise, fährt G. Leonhard fort, wie der Barytspath, eine Substanz, eben so schwer auflöslich auf nassem Wege, als schwierig zu schmelzen, bei *Schriesheim* erscheint, viel Räthselhaftes. Und dennoch schliefst er aus seinem Auftreten, dafs derselbe im feuerflüssigen Zustande emporgestiegen sei. Das an mehreren Stellen mit Bestimmtheit nachgewiesene Verzweigen des Ganges nach oben, die aufserordentlichen Zerstörungen und Veränderungen, welche das Nebengestein, der Porphyr, zeigt, und vor allem die Reibungsflächen, welche man am Barytspath wahrnimmt, sind, nach ihm, zu gewichtige Beweise, um dem Gedanken an eine Entstehung auf nassem Wege Raum geben zu können. Nachdem der Verfasser meine obigen Bemerkungen über die Strengflüssigkeit des Barytspaths angeführt, schliefst er mit dem Ausrufe: „Welche Kräfte mufsten bei *Schriesheim* gewirkt haben, um eine so vollkommene Schmelzung des Minerals hervorzubringen! — Man kann hier einzig aus den Wirkungen auf die Kräfte schliefsen, und bedenken, dafs der Natur ganz andere Mittel zu Gebote standen, als man mit aller Anstrengung nur hervorzubringen vermag.“

Seitdem hatte ich Gelegenheit, diesen merkwürdigen Barytspath-Gang selbst in Augenschein zu nehmen. Hätte ich die Aufgabe zu lösen, Ungläubige zu bekehren, so würde ich sie zu diesem Gange führen, um ihnen hier entschieden zu

*) Beiträge zur Geologie der Gegend um Heidelberg. 1844. S. 32 ff.

**) Jahrb. für Min. u. s. w. 1839. S. 32 ff.

zeigen, dafs man eher dahin kommen könnte zu vermuthen, die Gangmasse sei vom Himmel herunter in die offene Spalte gefallen, als aus der Tiefe im feuerflüssigen Zustande aufgestiegen.

Allerdings zeigt das Nebengestein aufserordentliche Zerstörungen und Veränderungen; aber nimmermehr solche, wie sie durch Hitze hätten bewirkt werden können. Sie tragen vielmehr durchgängig das Gepräge von Zersetzungen, wie an Stellen über Tage, wo das Gestein in Verwitterung begriffen ist. Es wird wohl schwerlich einem, im Ultraplutonismus auch noch so sehr Befangenen einfallen, die Veränderungen an demselben Gesteine, in einem Hohlwege, westlich von jenem Gange, einer späteren Einwirkung des Feuers zuzuschreiben. Sieht er aber ganz dieselben Veränderungen am Nebengesteine des Barytspath-Ganges: so kann er doch keine Veranlassung finden, zu jenem alten römischen Ausspruche, dafs vieles Gleiche in der Natur auf ganz verschiedenen Wegen gebildet werde, Zuflucht zu nehmen, sondern es liegt ihm viel näher, von gleichen Wirkungen auf gleiche Ursachen zu schliefsen. Dieselben Bedingungen, Zutritt von Gewässern, Sauerstoff und Kohlensäure haltend, welche in jenem Hohlwege den Granit zur Verwitterung brachten, zersetzten auch das Nebengestein des Barytspathganges. Hier wie dort zeigt sich eine Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxydhydrat und des Feldspaths in Kaolin; und als Folge davon ein Mürbwerden und Zerfallen des Gesteins. Können solche Veränderungen durch Hitze, durch plutonisches Feuer hervorgebracht werden? —

Hätte man sich stets an bekannte chemische Thatsachen bei Erklärung geologischer Erscheinungen gehalten, so würde man viel seltener neben das Ziel geschossen haben.

Der Glasfritte setzt man oxydirend wirkende Substanzen, wie Braunstein, Salpeter u. s. w. zu, um dadurch zu verhindern, dafs das Eisenoxyd in der Fritte sich, während des Zusammenschmelzens, nicht in Oxydul umwandle, und das Glas grün färbe. Wie kann nun die umgekehrte Wirkung, die Umwandlung in Eisenoxyd, ja sogar in Eisenoxydhydrat in einem krystallinischen Gesteine, worin das Eisen, wenn nicht ganz, doch gröfstentheils als Eisenoxydulsilicat vorhanden ist, durch plutonisches Feuer gedacht werden? — Im Ge-

Digitized by Google

gentheil, es wäre gar nicht zu bezweifeln, dafs ein solches Gestein, wenn dessen Eisenoxydul durch Verwitterung zu Eisenoxydhydrat geworden wäre, bei Einwirkung plutonischen Feuers wieder regenerirt werden würde. Die Ultraplutonisten lassen, und wir mit ihnen, die krystallinischen Gesteine auf feuerflüssigem Wege entstehen; dasselbe Gestein lassen sie aber durch dasselbe Agens, durch später einwirkendes Feuer wieder zerstören. Ist dieses zweite Feuer von anderer Art, als das erste? —

In einen ähnlichen Widerspruch verfallen sie, wenn sie den auf feuerflüssigem Wege gebildeten Feldspath durch eine spätere Einwirkung des Feuers in Kaolin umwandeln lassen. Welche Logik: aus geschmolzenen Massen hat sich einstens Feldspath, ein Doppelsilicat aus Thonerde und einem Alkali gebildet; vor unsern Augen sehen wir aus Lava, ja sogar aus geschmolzenen Massen bei unseren metallurgischen Processen, diese Verbindung entstehen; der Feldspath kommt abermals in's Feuer und nun soll er sich in Kaolin umwandeln? — Sie wissen es, die Ultraplutonisten, dafs diese Umwandlung durch Verlust des Alkali und eines Antheils von Kieselsäure erfolgt, sie setzen kein Mifstrauen in die Analysen der Chemiker, welche diefs beweisen, sie fragen aber nicht, wohin sind diese Bestandtheile bei der beliebten plutonischen Umwandlung des Feldspaths in Kaolin gekommen? — Oder sollten sie etwa darauf erwiedern, jenes Alkali und jene Kieselsäure haben sich verflüchtigt? — Konnte diefs geschehen, warum haben diese Stoffe sich nicht während des ursprünglichen feuerflüssigen Zustandes verflüchtigt, warum hat sich nicht Kaolin, sondern Feldspath gebildet? — Eine Antwort darauf wird, wie sie ausfallen mag, eine Absurdität einschliefsen, sei es, dafs man anzunehmen beliebt, das zweite Feuer sei ein anderes, als das erste, oder die ursprüngliche Hitze sei von geringerer Intensität, als diejenige gewesen, welche das Nebengestein von der feuerflüssigen Masse empfangen hat.

Die Bedingungen zu solchen Veränderungen, wie wir sie am Nebengesteine jenes Barytspath-Ganges wahrnehmen, waren eben so gegeben, wie die, welche den Granit oder Porphyr in jenem Hohlwege zersetzt haben. Ein langer, langer Zeitraum war zur Ausfüllung eines so mächtigen Ganges er-

forderlich, lange waren also die Gesteins-Wände entblöst und den Einwirkungen der Atmosphärilien ausgesetzt. Während und noch nach der Ausfüllung waren sie immerfort den einsickernden Gewässern Preifs gegeben; denn welche Quantitäten Wassers mufsten in die Spalte nach und nach dringen, um derselben eine so schwerlösliche Substanz, wie schwefelsauren Baryt, in so bedeutenden Quantitäten zuzuführen? —

Die nordöstliche Gesteinswand des abgebauten Barytspathganges ist nach allen Richtungen durch feine und bis zu mehreren Zollen weite Spalten durchzogen. Gewässer konnten also von oben herabdringen, wie sie jetzt noch herabfliefsen. Wollte man auch die Ausfüllung des Ganges mit schwefelsaurem Baryt auf feuerflüssigem Wege annehmen: so müfste man doch zugeben, dafs das Eisenoxydhydrat, welches sich in den Spaltungsflächen der Barytspathkrystalle, in Drusenräumen und als Cement derselben findet, durch spätere Infiltration eingeführt worden sei; denn diesen Brauneisenstein wird man doch nicht auf feuerflüssigem Wege entstehen lassen! *) — Auch Kieselsäure enthielten die Gewässer, wie die zierlichen, meist mit Eisenoxydhydrat überzogenen Bergkrystalle in den Drusenräumen des Barytspaths zeigen. Die Gewässer änderten daher später ihre Natur und beluden sich mit kohlensaurem Eisenoxydul und mit Kieselsäure; vielleicht defshalb, weil sie im Gebirgsgesteine keinen schwefelsauren Baryt zur Auflösung mehr vorfanden. Die spätere Herbeiführung der Kieselsäure zeigen die von Blum **) gefunde-

*) Es liegt in der Natur der Sache, dafs durch Spalten im Gebirgsgesteine Gewässer in reichlicher Menge fliefsen müssen. Diefs geschieht selbst dann noch, wenn die Spalte auf nassem oder auf feuerflüssigem Wege ausgefüllt worden ist; denn die Gangmassen schliefsen wohl nie völlig wasserdicht ab. Erst vor wenigen Tagen habe ich mich hiervon, bei einem Basaltgange im Trachytconglomerate im *Siebengebirge*, überzeugt. Der Basalt in diesem Gange war aufserordentlich zersetzt und aller durch diese Zersetzung gebildete kohlensaure Kalk (S. 238) fortgeführt worden; denn er brauste nicht im mindesten mit Salzsäure. Dafs diese Fortführung nur durch Gewässer geschehen sein könne, versteht sich von selbst.

**) A. a. O. S. 230.

Digitized by

nen Umhüllungs-Pseudomorphosen von Quarz in Würfeln von Flufsspath; denn mit Barytspath kommt dieses Fossil in jenem Gange vor.

In der Nähe der Saalbänder finden sich Splitter des Nebengesteins im Barytspathe, ohne dafs dieselben gefrittet, oder mit dem schwefelsauren Baryt zusammengeschmolzen sind. Zwischen beiden ist eine scharfe Grenze. Selbst die feinsten Spitzen dieser Splitter zeigen sich nicht durch Schmelzung abgerundet. Wie wäre diefs aber möglich, wenn der Barytspath als feuerflüssige Masse jene Splitter umgeben hätte? — Da ersterer viel strengflüssiger, als das Nebengestein ist: so hätten die Splitter zum vollkommenen Schmelzen kommen müssen.

Ebenso deuten die Barytspathkrystalle und Bruchstücke, welche mitten im Eisenkiesel, rings umschlossen von demselben liegen, auf die spätere Zuführung der Kieselsäure und des Eisenoxyduls: sei es, dafs die Gewässer einen Theil des Barytspaths wieder fortführten und dagegen den Eisenkiesel absetzten, oder dafs durch Senkung des Nebengesteins oder durch Erweiterung der Gangspalte eine Zertrümmerung der früheren Absätze des Barytspaths erfolgte und der Eisenkiesel in den Zwischenräumen abgesetzt wurde. Die Reibungsflächen am Barytspath im *Schriesheimer* Gange sprechen zu Gunsten solcher Senkungen, und sind keineswegs Beweise gegen eine Entstehung auf nassem Wege. Eine Gangmasse mag auf feuerflüssigem oder auf nassem Wege in eine Spalte eingeführt werden: so können in beiden Fällen spätere Senkungen des Nebengesteins oder der Gangmasse gedacht werden, welche solche Reibungsflächen herbeiführten.

Wenn wir vielleicht bis zum Ueberdrusse unserer Leser unsere Waffen gegen die plutonische Entstehung der Barytspathgänge gekehrt haben: so geschah es nicht blofs, um die Ansichten eines einzelnen Geognosten zu bekämpfen; denn sie sind gröfstentheils der Nachhall ultraplutonischer Laute, welche in so manchen geognostischen Werken bis zur Ermüdung tönen. Es sind auch nicht blofs die Barytspathgänge, deren behauptete Entstehung auf plutonischem Wege wir bekämpfen; sondern allen Gangmassen, welche sich nicht auch als Gemengtheile krystallinischer Gesteine finden, müssen wir eine solche Entstehung absprechen. Selbst die Quarzgänge können, wie wir

Digitized by Google

später sehen werden, nur auf nassem Wege entstanden sein, Es bleiben nur die sogenannten Gesteinsgänge, die Granit-, Porphyr-, Trachyt-, Basalt-Gänge u. s. w. übrig, von welchen eine Bildung auf feuerflüssigem Wege anzunehmen ist. Halten wir Gebirge aus diesen krystallinischen Gesteinen für Bildungen auf diesem Wege, und nach dem dermaligen Stande der Wissenschaft scheint eine andere Vorstellung nicht zulässig: so müssen wir denselben Gesteinen, wenn wir sie in Spalten finden, dieselbe Entstehung zuschreiben.

An aufsteigende Quellen, aus welchen der Barytspath in dem, in Rede stehenden Gange sich hätte absetzen können, ist nicht zu denken. Nach hydrostatischen Gesetzen müfste eine solche Spalte, wie eine hydraulische Röhre, ganz mit Wasser erfüllt sein, wenn ein Aufsteigen möglich sein sollte. Wollten wir auch annehmen, die Spalte sei zu einer Zeit ausgefüllt worden, als das dortige krystallinische Gebirge noch nicht von Thälern durchschnitten, sondern als es noch eine zusammenhängende Gebirgsmasse war: so wäre nicht zu begreifen, woher eine so bedeutende Wassermasse, welche eine so mächtige Spalte hätte erfüllen können, gekommen wäre. Selbst wenn ein mit ewigem Schnee bedecktes Alpengebirge, von dem sich Gletscher herabgezogen hätten, in der Nähe gewesen wäre: so würde es doch nicht eine solche Menge Wassers, gleich einem beträchtlichen Flusse, als jene mächtige Spalte hätte fassen können, geliefert haben. Davon müssen wir gänzlich abstrahiren, und es bleibt nur die Annahme übrig, die Gewässer, welche die Spalte mit den Gangmassen erfüllt haben, sind seitwärts aus dem Gebirgsgesteine eingedrungen, wie auch das mit Spalten und Klüften durchzogene Nebengestein einen solchen Weg der Gewässer nachweiset.

Die Analogie mit der Ausfüllung der Blasenräume im Mandelstein-Gebirge, wo nachweisbar die Gewässer, welche ihre aufgelösten Stoffe in denselben absetzen, von oben herabkommen, reicht hin, jene Vorstellung auf einen klaren Begriff zurück zu führen.

Der Flufsspath, die Bergkrystalle, der Eisenkiesel und der Brauneisenstein, welche wir unter den Gangmassen jenes Barytspath-Ganges finden, lassen sich leicht in dem Porphyr nachweisen. Ist auch nicht, wie wir gesehen haben (S. 489 ff.)

Digitized by

der Flufsspath, als solcher, im krystallinischen Gesteine zu vermuthen: so sind doch seine Elemente, Fluor und Calcium so verbreitet in ihm, dafs seiner Bildung und Einführung in die Gangspalte nichts im Wege steht. So lange wir aber Baryt, um den es sich hier handelt, nicht im krystallinischen Gebirgsgesteine nachgewiesen haben, bleiben dem Gegner, der das, was er nicht in bekannten Gesteinen findet, aus unbekannten Tiefen heraufkommen läfst, immer noch einige Waffen zu unserer Bekämpfung in den Händen.

Was kann er aber erwiedern, wenn wir ihn nach dem Ursprunge des Barytharmotoms in Blasenräumen (S. 418) fragen? — Kann er diesen Baryt aus der Tiefe kommen lassen? — Zu nichts anderem kann uns jenes Vorkommen, als zur Annahme führen, dafs dieser Baryt von den Mandelsteinen abstammen müsse. Ob jener Barytharmotom in den Blasenräumen selten auftritt, und sein Vorkommen gar nicht zu vergleichen ist mit dem des Barythspaths in einem so mächtigen Gange, wie bei *Schriesheim*, kann im wesentlichen nichts ändern; denn sind wir im Stande, die Nothwendigkeit der Gegenwart des Baryts im Gebirgsgesteine nachzuweisen, so brauchen wir uns um das Quantitative nicht zu bekümmern.

In dem Wasser eines, eine Strecke weit, nach dem Barytspath-Gange bei *Schriesheim* hingetriebenen Stollen habe ich keine Spur von schwefelsauren Salzen gefunden (S. 562). Da dieser Stollen einen Theil der durch die Spalten und Klüfte des Granits filtrirenden Gewässer aufnimmt: so folgt hieraus, dafs dieses Gestein keine schwefelsauren Alkalien enthält, von welchen wir die Bildung von Barytspath ableiten könnten. Entweder sind nun jene Salze schon vollständig ausgelaugt worden, oder sie waren überhaupt nicht vorhanden, und haben also auch nicht zur Bildung des schwefelsauren Baryts beitragen können. Wie Gesteine nach und nach so ausgelaugt werden, dafs Wasser aus ihnen gar nichts mehr aufnehmen kann, zeigt die oben (S. 561) angeführte Quelle aus dem bunten Sandsteine, aus einer sedimentären Formation, welche, als Absatz aus dem Meere, gewifs ursprünglich mit den Salzen desselben getränkt war.

Ich versäumte es nicht, in dem Nebengesteine des genannten Ganges Baryt aufzusuchen. Zu dem Ende wurde er-

Digitized by Google

stens ein feinkörniger, gangförmig vorkommender Granit aus dem genannten Hohlwege, unterhalb des Barytspathganges und ziemlich weit davon entfernt, zweitens ein grobkörniger Granit aus dem Hangenden des Barytspathganges und in der Nähe desselben, der chemischen Untersuchung unterworfen.

Diese Gesteine wurden fein gepülvert und geschlämmt, und davon 100 Gran mit der vierfachen Quantität vollkommen reinem kohlensaurem Kali im Platintiegel geschmolzen, und die geschmolzenen Massen mit heifsem Wasser ausgelaugt. Nachdem das Kali mit Salzsäure neutralisirt worden, wurde die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, der Rückstand geglüht, wieder in Wasser aufgeweicht, die Kieselsäure abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorbaryum versetzt.

Weder das Filtrat vom ersten noch vom zweiten Granit zeigte die mindeste Trübung, woraus zu schliefsen ist, dafs kein schwefelsaurer Baryt vorhanden war, indem er sonst durch das kohlensaure Kali zersetzt worden wäre, und schwefelsaures Kali sich gebildet hätte.

Nachdem der ausgelaugte Rückstand vom feinkörnigen Granit in Salzsäure aufgelöst, die Thonerde und das Eisenoxyd durch Aetzammoniak abgeschieden worden, wurde die Kalkerde durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag auf das Filtrum gebracht und das Filtrat mit Schwefelsäure geprüft. Es zeigte sich aber keine Trübung, wie es nach S. 431, Anmerkung, hätte geschehen müssen, wenn mit dem Kalke Baryt gefällt worden wäre.

Als indefs der Kalk in Salzsäure aufgelöst und eine Gyps-Auflösung zugesetzt wurde, zeigte sich nach einiger Zeit eine schwache, aber sehr merkliche Trübung. Zu dieser Auflösung wurde nach und nach reines Wasser gesetzt, ohne dafs die Trübung verschwand, und selbst dann zeigte sie sich noch, als die Menge des Wassers bis auf 2 Pfund stieg. Da sich schwefelsaurer Strontian in 3600 Th. Wassers auflöst, so hätte die Trübung bei jener Verdünnung selbst dann verschwinden müssen, wenn dieses Salz 3 Gran betragen hätte. Es war aber eine unwägbare Menge, welche etwa nur 0,01 Gran betragen haben konnte. Nehmen wir jedoch selbst 0,1 Gran an, so wäre der schwefelsaure Strontian doch mit der 115200

fachen Menge Wassers, also mit 32 Mal so viel Wasser verdünnt gewesen, als er zur Auflösung fordert.

Dadurch ist entschieden, so weit sich noch entscheiden läfst, wenn man zu solchen Minimis kommt, dafs die geringe Menge Kalk im genannten Granite eine unwägbare Spur von Baryt beigemengt enthielt. Vielleicht dafs auch eine ebenso geringe Spur von Strontian vorhanden war; darauf wurde jedoch nicht näher geprüft.

Aus diesem Versuche ergiebt sich, dafs die oben (S. 431 Anm.) angegebene Prüfung auf Baryt der mittelst einer Gyps-Auflösung nachsteht. Defshalb wurde bei der Analyse des zweiten Granits, nachdem der ausgelaugte Rückstand in Salzsäure aufgelöst und die Thonerde und das Eisenoxyd durch Aetzammoniak niedergeschlagen worden, die abfiltrirte und mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit sogleich mit einer Gyps-Auflösung, ein anderer Theil mit Schwefelsäure versetzt. In beiden Fällen entstand eine Trübung, welche selbst nicht beim Zusatze von 2 Pfund Wasser verschwand. Es war also auch in diesem Granit eine zwar geringe, aber doch merkliche Spur von Baryt enthalten.

Da nach dem Obigen der Baryt nicht an Schwefelsäure gebunden vorhanden sein konnte, so bleibt keine andere Annahme übrig, als dafs er als Silicat und wahrscheinlich als ein Bestandtheil des Feldspaths im Granit enthalten war.

Hiermit ist also die Gegenwart der Baryterde in krystallinischen Gesteinen dargethan, und dadurch das Versprechen auf S. 432, Anmerkung, erfüllt worden.

Der schwefelsaure Baryt ist einer der räthselhaftesten Körper des Mineralreichs. Sein Verhalten zu den alkalischen Silicaten in krystallinischen Gesteinen ist ganz verschieden von dem des Kalks und der Magnesia.

Als ich 100 Gran fein geschlämmten Porphyr mit 10 Gr. präcipitirtem schwefelsauren Baryt mengte und das Gemeng im Platintiegel einem starken einstündigen Gebläsefeuer aussetzte, erhielt ich eine glasige Masse, welche, fein zerrieben, mit heifsem Wasser ausgelaugt, eine Flüssigkeit gab, die von Chlorbaryum nicht im mindesten getrübt wurde. Es war also auch nicht eine Spur von schwefelsaurem Baryt zersetzt und kein schwefelsaures Alkali gebildet worden. Nach diesem Ver-

Digitized by Google

suche ist es im hohen Grade wahrscheinlich, dafs Barytspath in der geschmolzenen Masse einer krystallinichen Gebirgsart ohne Zersetzung existiren könne; es sei denn, man wollte annehmen, ein während einer sehr langen Zeit daurender, geschmolzener Zustand könne endlich eine Zersetzung in Barytsilicat und schwefelsaures Alkali bewirken. Abgesehen davon, worüber die Erfahrung nicht entscheiden kann, steht nichts im Wege, den schwefelsauren Baryt zu den ursprünglichen Bildungen zu zählen.

Folgende Versuche wurden angestellt, um das Verhalten des schwefelsauren und kieselsauren Baryts zu anderen im Mineralreiche vorkommenden Salzen zu ermitteln.

Kieselsaurer Baryt, der bis jetzt wenig untersucht worden, wurde durch Zersetzung einer wässrigen Auflösung von kieselsaurem Natron mittelst überschüssig zugesetzten Chlorbaryum dargestellt, und der niedergeschlagene kieselsaure Baryt so lange ausgewaschen, als salpetersaures Silberoxyd noch das Abwaschewasser trübte.

Dieser kieselsaure Baryt löst sich in 20000 Th., nach einem zweiten Versuche, in 27590 Th., kalten Wassers auf *). In siedendem Wasser ist er viel auflöslicher, indem er davon nur 1000 Th. nöthig hat. Nach der Analyse besteht er aus 1 At. Baryt, 5 At. Kieselsäure und 3 At. Wasser.

Eine kalte Auflösung dieses kieselsauren Baryts wird von schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kalke, schwefelsaurer Magnesia und natürlich auch von freier Schwefelsäure zersetzt, indem sich schwefelsaurer Baryt

*) Es ist klar, dafs die Auflöslichkeit eines so schwerlöslichen Salzes, wie der kieselsaure Baryt ist, nicht so scharf bestimmt werden kann, dafs man nahe übereinstimmende Resultate erhält; denn wenn selbst bedeutende Quantitäten der Auflösung abgedampft werden, so bleibt doch nur sehr wenig vom aufgelöst gewesenen Salze zurück, dessen Gewichtsbestimmung selbst mittelst der empfindlichsten Wage nicht genau ausfallen kann. Bemerkenswerth ist die aufserordentlich lockere Beschaffenheit des kieselsauren Baryts, der sich aus seiner wässrigen Auflösung durch Abdampfen abscheidet. Durch den geringsten Hauch wird er fortgeführt. Er ist noch viel lockerer, als die Kieselsäure, welche sich aus der Kieselfluorwasserstoffsäure im Wasser abscheidet.

Digitized by Google

niederschlägt und ein Silicat entsteht, welches, wie die beiden alkalischen Silicate, in Auflösung bleibt, oder, wie die beiden erdigen, mit dem schwefelsauren Baryt niederfällt *).

Die Löslichkeit des kieselsauren und die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts sind es, weshalb jener durch alle löslichen schwefelsauren Salze zersetzt wird. Mit gutem Grunde können wir annehmen, dafs jene Löslichkeit eine von den Ursachen ist, warum sich im Mineralreiche kein einfaches Barytsilicat findet, welches man doch erwarten sollte, da die beiden anderen alkalischen Erden, Kalk und Magnesia, sowohl als einfache, wie als zusammengesetzte Silicate, so sehr verbreitet im Mineralreiche vorkommen. Sie kann indefs nicht die alleinige Ursache sein, da andere lösliche Salze, wie z. B. Gyps, im Mineralreiche angetroffen werden. Wir müssen vielmehr vermuthen, dafs die Verbreitung der schwefelsauren Salze es ist, welche das Bestehen eines Barytsilicats unmöglich macht.

Angenommen, es käme in irgend einem krystallinischen Gesteine dieses Silicat vor, so würden die Gewässer es aus-

*) Schwefelsaurer Strontian in wässriger Lösung zur Lösung des kieselsauren Baryts gesetzt, gab keine Trübung. Dafs diese beiden Salze sich nicht zersetzen sollten, ist nicht zu vermuthen; denn leichtlösliche Barytsalze, wie Chlorbaryum, bringen in einer Lösung von schwefelsaurem Strontian eine sehr merkliche Trübung hervor. Dieses Salz fordert 3600 Th. Wassers zu seiner Lösung; da nun kieselsaurer Baryt 20000 Th. Wassers zu seiner Lösung nöthig hat: so bringen beide Lösungen 23600 Th. Wasser auf 2 Th. dieser Salze zusammen. Bei einer solchen Verdünnung müfste sich aber noch eine merkliche Trübung zeigen, da, nach S. 416 Anm. 1 Th. Chlorbaryum in 200000 Th. Wassers aufgelöst, noch nach einiger Zeit durch Schwefelsäure trübe wird.

Sehr auffallend ist es, dafs eine kalte Auflösung des kieselsauren Baryts von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron, aber nicht von kohlensaurem Ammoniak, so stark getrübt wird, dafs bald ein weifser flockiger Niederschlag entsteht. Da der kohlensaure Baryt, welcher dadurch entsteht, in 4300 Th. kalten Wassers löslich ist, 20000 Th. aber vorhanden sind: so scheint es, dafs sich unter diesen Umständen irgend ein schwerlösliches Doppelsalz bildet, welches, in chemischer Beziehung, eine nähere Untersuchung wünschenswerth macht.

Digitized by Google

laugen, und käme diese Auflösung mit irgend einem löslichen schwefelsauren Salze in Berührung: so würde sich sogleich schwefelsaurer Baryt bilden. Eben daraus folgt, dafs in einem krystallinischen Gesteine Barytsilicat und ein schwefelsaures Alkali nicht neben einander bestehen, sondern nur schwefelsaurer Baryt und kieselsaures Alkali vorhanden sein können. Es ist daher ein sicheres Zeichen von der Abwesenheit des kieselsauren Baryts in einem krystallinischen Gesteine, wenn die aus demselben kommenden Quellen schwefelsaure Salze enthalten. Nur in denjenigen Gesteinen, welche ganz frei von diesen Salzen sind, kann man, möglicher Weise, Barytsilicat finden.

Da sich in dem Wasser aus jenem verlassenen Stollen, welcher nach dem Barytspathgange bei *Schriesheim* getrieben worden (S. 609), nicht eine Spur von schwefelsauren Salzen fand: so kann der Granit selbst eben so wenig davon enthalten. Daher tritt von dieser Seite kein Hindernifs unserer Vermuthung (S. 611) entgegen, dafs die in diesem Granit gefundene Baryterde als Silicat vorhanden sei.

Die Zerlegung des Barytsilicats durch schwefelsaure Alkalien auf nassem Wege setzt zwar nicht voraus, dafs auch in der Schmelzhitze dieselbe Zersetzung statt habe. Träte aber auch unter diesen Umständen das Entgegengesetzte ein, könnte sich sogar, nach der krystallinischen Erstarrung einer solchen feuerflüssigen Masse, kieselsaurer Baryt neben einem schwefelsauren Alkali absondern: so würden doch, so wie das Auslaugen begänne, diese beiden Salze in schwefelsauren Baryt und kieselsaures Kali sich zersetzen. Für unsere Betrachtungen ist es daher ganz einerlei, ob diese oder jene Salze in dem krystallinischen Gesteine existiren.

Nach dem obigen Versuche (S. 611) steht aber nichts im Wege, den schwefelsauren Baryt existirend in einer geschmolzenen Masse anzunehmen.

Wir haben oben (S. 418) gesehen, dafs selbst zusammengesetzte Barytsilicate, Barytharmotom, Brewsterit, die einzigen, welche wir kennen, nur sehr selten und vorzugsweise in Blasenräumen und auf Kluftflächen krystallinischer Gesteine vorkommen, und dafs der erstere, wie sein Hydratwasser zeigt, (S. 420) nur auf nassem Wege in seine Fundorte eingeführt

Digitized by Google

worden sein könne; obgleich wohl auch hier die allgemeine Regel gelten wird, dafs die zusammengesetzten Silicate schwerlöslicher, als die einfachen sind.

Es entsteht nun die Frage, in welcher Verbindung die Baryterde in den basaltischen und ähnlichen krystallinischen Gesteinen, in deren Drusenräumen sich Barytharmotom findet, enthalten sein mag? Die Vermuthung liegt am nächsten, dafs dieses Fossil, ein Doppelsilicat von Baryt- und Thonerde, auch als solches, aber ohne Hydratwasser, in jenen Gesteinen vorkomme und erst während seiner Auflösung in Gewässern zu einem wasserhaltigen Silicate werde.

Die Analogie spricht für diese Vermuthung; denn wir werden später sehen, dafs der Labrador höchst wahrscheinlich das Material ist, aus welchem die meisten Zeolithe entstehen. Es wird sich ergeben, dafs man sich ohne Schwierigkeit eine Umwandlung des Labradors in Skolezit und Natrolith denken könne, wenn er 5 Atome Wasser aufnimmt. Sollte es daher einen Labrador geben, in welchem der Kalk ganz oder theilweise durch Baryt vertreten wäre: so könnte mit gleich grofser Wahrscheinlichkeit gedacht werden, dafs aus einem solchen Baryt-Labrador, durch Aufnahme von Wasser, Barytharmotom und ein Natron-haltiger Zeolith entstände *). Es käme nur darauf an, einen solchen Labrador aufzufinden.

Aufser den Grenzen der Wahrscheinlichkeit liegt es übrigens nicht einmal, dafs unter den vielen analysirten Labradoren der eine oder der andere, neben Kalk, Spuren von Baryt enthalten haben könne, und dafs diese Spuren den Chemikern entgangen seien **).

---

*) Im Barytharmotom sind 3 At. Baryterde und 4 At. Thonerde enthalten, im Labrador 3 At. Kalkerde und 4 At. Thonerde. Die Basen sind also, wenn sich Baryterde und Kalkerde gegenseitig vertreten, in beiden Fossilien in gleichen Verhältnissen vorhanden. Sollte es daher einen Baryt-Labrador von der Zusammensetzung des Kalk-Labradors geben, so wäre nur die Aufnahme von 18 At. Wasser und von 2 At. Kieselsäure nöthig, um Barytharmotom zu erhalten; denn der letztere enthält 10, während der Labrador nur 8 At. Kieselsäure enthält.

**) Die meisten Labradore, welche analysirt worden sind, wurden,

Digitized by

Berücksichtigt man überdiefs, dafs der Labrador in den basaltischen, doleritischen und anderen krystallinischen Gesteinen die Grundmasse bildet, woraus die Zeolithe in den Blasenräumen ohne Zweifel ihr Material entnommen haben; dafs mithin diese labradorische Grundmasse, als solche, noch nicht analysirt worden ist: so ist um so mehr ein Gehalt von Baryterde in solchen Gesteinen zu vermuthen. Zwar sind solche Labrador-Gesteine, wie Basalt und Dolerit, im Ganzen analysirt worden, und von jenem besitzen wir mehrere Analysen; allein theils können auch hierbei geringe Spuren von Baryt entgangen sein, theils können die analysirten nur den gewöhnlichen Labrador in der Grundmasse enthalten haben. Das seltene Vorkommen des Barytharmotoms zeigt schon, dafs diese Erde nur in den wenigsten krystallinischen Gesteinen von labradorischer Grundmasse enthalten sein könne. Da überdiefs die obigen Versuche die Gegenwart des Baryts in granitischen Gesteinen anzeigen: so ist sie um so weniger in basaltischen u. s. w. zu bezweifeln.

Die Vermuthung, dafs Baryt, neben Kalk, in zusammengesetzten Silicaten, wie z. B. im Labrador, vorkommen werde, gewinnt auch dadurch an Wahrscheinlichkeit, dafs das zweite zeolithische Barytsilicat, der Brewsterit, (S. 420) neben Baryt, Kalk und Strontian enthält. Hatte sich dieses Fossil, wie wir es vom Barytharmotom wahrscheinlich zu machen gesucht haben, aus einem wasserfreien gebildet, so ist auch in diesem mit gleicher Wahrscheinlichkeit die Coëxistenz der drei alkalischen Erden zu vermuthen.

Der schwefelsaure Baryt, welcher in allen seinen bis jetzt bekannt gewordenen Fundorten gewifs von secundärer Bildung ist, kann nichts desto weniger eine primäre sein: d. h.

---

wie gewöhnlich, mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen. Bei diesen Analysen konnte daher ein möglicher Gehalt an Baryt gar nicht aufgefunden werden. Varrentrapp und Kersten schlossen zwar mit kohlensaurem Natron, ersterer auch mit Flufssäure auf; da sie aber, wie gewöhnlich, die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak fällten, ohne den Niederschlag weiter zu prüfen: so könnte auch ihnen, möglicher Weise, ein Gehalt an Baryt entgangen sein.

er kann als solcher aus krystallinischen Gesteinen durch Gewässer extrahirt worden sein, da er, nach S. 612 in ihnen als existirend betrachtet werden kann. Zwischen ihm und dem Gypse findet daher der wesentliche Unterschied statt, dafs letzterer, als solcher, den einzigen, S. 545 bezeichneten Fall ausgenommen, in krystallinischen Gesteinen nicht gedacht werden kann, während bei jenem nicht daran zu zweifeln ist.

Der Chemiker stellt die Baryterde, das Baryum und alle seine Verbindungen durch verschiedene Zersetzungen des schwefelsauren Baryts dar. Nur einige dieser Zersetzungs-Processe können als möglich im Mineralreiche gedacht werden. Sie sind aber, wie wir sehen werden, von der Art, dafs der schwefelsaure Baryt blofs in kohlensauren sich umwandelt, und dieser, bei Aenderung der Verhältnisse, wieder schwefelsaurer Baryt wird.

Wir haben gesehen, dafs der schwefelsaure Baryt durch kein, im Mineralreiche vorkommendes Silicat zersetzt werden kann, weil umgekehrt kieselsaurer Baryt durch alle löslichen schwefelsauren Salze zerlegt wird. Eben defshalb hat es sehr wenig Wahrscheinlichkeit, dafs die Natur sich des schwefelsauren Baryts bediene, um daraus Silicate, Barytharmotom und Brewsterit, so wie Baryt-haltige Manganerze (S. 420) darzustellen.

Also auch diese Betrachtungen führen zu der sehr wahrscheinlichen Vermuthung, dafs im Mineralreiche Barytsilicate, als primäre Verbindungen, existiren, woraus sich, wie vorhin gezeigt worden, nicht blofs jene wasserhaltigen Silicate, sondern auch jene Baryt-haltigen Manganerze bilden.

Da der kohlensaure Baryt durch schwefelsaure Alkalien und durch schwefelsaure Magnesia u. s. w., in gewöhnlicher Temperatur, in schwefelsauren Baryt zersetzt wird: so kann auch im Mineralreiche, da jene schwefelsauren Salze so häufig in Gewässern vorkommen, eine solche Zersetzung stattgefunden haben.

Denkt man sich, dafs solche Gewässer mit anderen zusammentreffen, welche kohlensauren Baryt aufgelöst enthalten, so bildet sich schwefelsaurer Baryt, wie man deutlich sieht, wenn zu Wasser, welches über kohlensaurem Baryt gestanden hatte, eine Lösung eines schwefelsauren Salzes gesetzt wird.

Die Bildung des Barytcarbonats durch Zersetzung eines Barytsilicats, mittelst kohlensaurer Gewässer, ist unter der Voraussetzung, dafs jenes in krystallinischen Gesteinen vorhanden ist, leicht zu begreifen: es ist derselbe Proceſs, wie bei der Umwandlung der Silicate der übrigen alkalischen Erden und der Alkalien in Carbonate.

Haidinger *) führt an, dafs der kohlensaure Baryt, Witherit, zu *Alston-Moor* im Bergkalke, in allen Stufen der Umwandlung zu schwefelsaurem Baryt angetroffen werde. Diese Veränderung geht von der Oberfläche aus. Der frühere Glanz, die Durchsichtigkeit und weifse oder gelblichweifse Farbe der Krystalle verschwinden, während sich eine undurchsichtige, matte, gelbliche oder bräunlichgelbe Rinde auf ihnen bildet. Dieser Ueberzug, der mehr oder weniger dick ist, besteht aus lauter sehr kleinen Krystallen von Barytspath **).

Blum ***) bemerkt, dafs oft noch ein Kern der früheren Substanz vorhanden ist, oder sich Höhlungen zeigen, aus welchen der kohlensaure Baryt verschwand, ohne von schwefelsaurem Baryt ersetzt worden zu sein. Er sah sogar kleine Krystalle, die ganz hohl waren, und zwei oder drei Rinden unter einander, welche durch einen feinen hohlen Raum geschieden waren.

Hätte diese Veränderung in einer reinen Umwandlung des kohlensauren Baryts in schwefelsauren Baryt bestanden, ohne dafs von jenem etwas weggeführt worden wäre: so berechnet sich aus dem specifischen und Atom-Gewichten dieser beiden Salze, dafs das Volumen in dem Verhältnisse

---

*) Poggend. Annal. Bd. XI. S. 376.

**) Diese Umwandlungen zeigen sich meist an den Stellen der Gänge, welche näher am Tage liegen. Man hat selbst bei *Anglesark* in *Lancashire* die Beobachtung gemacht, dafs in den Gängen, welche Schichten von Sandstein, Schiefer und Kohle durchbrechen, und hier besonders Bleiglanz, etwas Zinkerze, Barythspath und Witherit führen, der kohlensaure Baryt mehr in der Teufe, der schwefelsaure dagegen am Tage vorkommt. W. Phillips Mineralogy 1823. p. 133. Diefs deutet darauf, dafs die Gewässer, welche diese Umwandlungen bewirkten, von oben nach unten geflossen sind.

***) A. a. O. S. 45.

Digitized by Google

$\frac{12,3332}{4,3} : \frac{14,5805}{4,446} = 1 : 1,143$ hätte zunehmen müssen. In diesem Falle wären aber die Höhlungen in den veränderten Krystallen nicht zu begreifen. Da indefs der kohlensaure Baryt in Wasser ziemlich auflöslich ist: so steht nichts der Annahme entgegen, dafs die, die Umwandlung bewirkten Gewässer einen Theil des kohlensauren Baryts fortgeführt haben.

Es lag nahe, zu vermuthen, welche Bestandtheile in den mit dem Witherit in Berührung gekommenen Gewässern diese Umwandlung herbeigeführt haben. Man konnte erwarten, dafs schwefelsaurer Kalk, im Wasser aufgelöst, den kohlensauren Baryt in schwefelsauren Baryt umwandeln und sich gleichzeitig kohlensaurer Kalk bilden würde. Um diefs zu prüfen, gofs ich auf 100 Gran künstlich dargestellten kohlensauren Baryt 9292 Gran einer Gyps-Auflösung, und liefs die Flüssigkeit vier Tage stehen. Da diese Auflösung gesättigt war, so enthielt sie 20 Gr. schwefelsauren Kalk. Hierauf filtrirte ich und wusch die auf dem Filtrum gesammelte Masse sorgfältigst aus. Als der Rückstand mit Salzsäure übergossen wurde, löste sich nur ein Theil davon mit Aufbrausen auf. Das Unauflösliche auf dem Filtrum gesammelt, wog 15,41 Gr. und war schwefelsaurer Baryt, der sich durch gegenseitige Zersetzung von schwefelsaurem Kalk und kohlensaurem Baryt gebildet hatte. Die salzsaure Auflösung mit Schwefelsäure versetzt, gab 97,79 Gr. schwefelsauren Baryt.

Jene 15,41 Gr. schwefelsaurer Baryt forderten zu ihrer Bildung 9,06 Gr. schwefelsauren Kalk, und 13,034 Gr. kohlensauren Baryt, wobei gleichzeitig 6,684 Gr. kohlensaurer Kalk entstehen mufsten. Der schwefelsaure Kalk, welcher zersetzt wurde, betrug also kaum die Hälfte der in der Auflösung vorhanden gewesenen Menge. Oxalsaures Ammoniak gab auch in der abfiltrirten Flüssigkeit, welche den Rest des schwefelsauren Kalkes enthielt, eine sehr merkliche Trübung.

Die 97,79 Gr. schwefelsaurer Baryt entsprechen 82,717 Gr. kohlensaurem Baryt. Addirt man hierzu jene 13,034 Gr. kohlensauren Baryt, so erhält man 95,751 Gr., welche, von der ganzen angewandten Menge = 100 Gr. abgezogen, 4,249 Gr. übrig lassen. Diese Quantität kohlensauren Baryts ist vom Wasser der Gyps-Auflösung und vom Abwaschewasser aufge-

Digitized by Google

löst worden. Da 4300 Th. kaltes Wasser 1 Th. kohlensauren Baryt auflösen, so hatte das Wasser der Gyps-Auflösung, 2,156 Gr. kohlensauren Baryt und das Abwaschewasser 2,093 Gr. aufgelöst.

Es wurden also angewandt:

100	Gr.	kohlensaurer Baryt
20	„	schwefelsaurer Kalk
Sa. 120	„	

Nach der Zersetzung fanden sich

schwefelsaurer Baryt	15,41	Gran
unzersetzter kohlensaurer Baryt . .	82,717	„
in der abfiltrirten Flüssigkeit waren noch enthalten schwefelsaurer Kalk . . .	10,94	„
das Wasser löste vom kohlensauren Baryt auf	4,249	„
an kohlensaurem Kalk wurde gebildet, der aber nicht direct bestimmt wurde . . .	6,684	„
Sa.	120,000	„

Schliefst man aus diesen Resultaten auf die Vorgänge in der Natur, so ist mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs die von Haidinger und Blum beschriebene Umwandlung des kohlensauren Baryts in schwefelsauren auf ähnliche Weise erfolgt sei.

Flossen Gyps-haltige Wasser während einer langen Periode über Witherit, so bildeten sich schwefelsaurer Baryt und kohlensaurer Kalk, welche die Stelle des zersetzten kohlensauren Baryts einnahmen. Die Wasser, welche Gyps zuführten, lösten einen Theil des Witherits auf und führten ihn fort. Diese Wasser-Circulation erfolgte gewifs ebenso langsam, wie bei der Stalaktiten-Bildung in Kalkhöhlen, ja wahrscheinlich, wenn die Fossilien, welche eine Umbildung erleiden, in Drusenräumen eingeschlossen sind, noch langsamer, so dafs zwischen je zwei fallenden Tropfen ein Zeitraum von mehreren Stunden, selbst Tagen, verfliefsen konnte. In diesem Falle hatten die lange Zeit verweilenden Wassertropfen Gelegenheit, diejenigen ihrer aufgelösten Bestandtheile, welche einen Antheil an dem Verwandlungs-Processe nahmen, vollständig abzusetzen, und dagegen sich mit neuen Stoffen zu beladen.

Digitized by Google

Nehmen wir an, die Gyps-Lösung, welche den Witherit in Barytspath umwandelte, sei eine gesättigte gewesen, so enthielt sie $\frac{1}{461}$ Gyps. Wenn nicht, wie im obigen Versuche, nur ein Theil dieses Salzes, sondern die ganze Menge desselben zur Zersetzung des kohlensauren Baryts verwandt wurde, was wohl der Fall sein mochte, sofern die Wasser lange Zeit mit dem Witherit in Berührung blieben: so sättigten sie sich mit diesem Salze und nahmen davon $\frac{1}{4300}$ auf. Kam z. B. 1 Th. Witherit nach und nach mit so viel Gyps-Auflösung in Berührung, dafs er vollständig zersetzt werden konnte: so waren dazu 0,695 Th. schwefelsaurer Kalk erforderlich, welche in 321 Th. Wasser aufgelöst waren. Diese Menge Wassers löste aber 0,0745 Th. kohlensauren Baryt auf und führten ihn, ohne dafs er zur Zersetzung kam, fort. Man hat daher zu bestimmen, wie viel von dem Witherit zersetzt und wie viel aufgelöst und fortgeführt wurde.

Ist x die Quantität Wassers, welche den zur Zersetzung des Witherits erforderlichen Gyps zuführt und eine entsprechende Menge von ersterem auflöst und fortführt: so ist $\frac{x}{4300}$ die Menge dieses aufgelösten und $1 - \frac{x}{4300}$ die des zersetzten Witherits. Die zu dieser Zersetzung erforderliche Quantität Gyps ist $0{,}695 \left(1 - \frac{x}{4300}\right) = 0{,}695 - \frac{0{,}695\,x}{4300}$. Da sich nun 1 Th. Gyps in 461 Th. Wasser auflöst, so lösen sich $0{,}695 - \frac{0{,}695\,x}{4300}$ Gyps in $\left(0{,}695 - \frac{0{,}695\,x}{4300}\right)$ 461 Th. Wasser auf. Man hat daher die Gleichung

$$\left(0{,}695 - \frac{0{,}695\,x}{4300}\right) 461 = x.$$

Es ist also $x = 298$, die zur Zersetzung erforderliche Menge Gyps $= \frac{298}{461}$ Th. $= 0{,}646$ Th. und der Witherit, welcher aufgelöst und fortgeführt würde, $\frac{298}{4300}$ Th. $= 0{,}069$ Th. Endlich liefern 0,646 Th. Gyps und 1 Th. Witherit durch gegenseitige Zersetzung 0,477 Th. Kalkspath und 1,099 Th. Barytspath.

Digitized by Google

Man hat daher

vor der Zersetzung		nach der Zersetzung	
1 Th. Witherit			
0,646 Th. Gyps			
	Barytspath	1,099	Th.
	Kalkspath	0,477	„
	Unzersetzten Witherit, der durch Wasser fortgeführt wird	0,069	„
Sa. 1,646 Th.		Sa. 1,645	„

Wäre der Umwandlungsprocefs in der Natur auf diese Weise von statten gegangen: so müfste an die Stelle von 1 Th. Witherit 1,576 Th. Barytspath und Kalkspath getreten sein, mithin eine Vermehrung der Masse in diesem Verhältnisse stattgefunden haben. Nach der Beschreibung von Blum findet aber nicht nur keine Vermehrung, sondern sogar eine Verminderung der Masse statt. Diefs wird nur durch die Annahme erklärlich, dafs die Gyps-Auflösung, welche mit dem Witherit in Berührung kam, keine gesättigte, sondern eine sehr verdünnte war; denn in diesem Falle nimmt die Menge des Witherits, welche vom Wasser aufgelöst und fortgeführt wird, zu, und die des zersetzt werdenden ab. Sollte sogar die Gyps-Auflösung freie Kohlensäure enthalten haben, so würde die Auflösungs-Fähigkeit des Wassers auf kohlensauren Baryt vermehrt und eine noch gröfsere Menge davon aufgelöst und weggeführt worden sein.

Der Umstand, dafs Haidinger viele Höhlungen der Barytspath-Krystalle mit braunen Kalkspath-Krystallen ausgefüllt fand, macht es sehr wahrscheinlich, dafs die Umwandlung des Witherits in Barytspath wirklich durch Wasser, welche schwefelsauren Kalk in Auflösung hielten, erfolgt sei. Die braune Färbung der Kalkspath-Krystalle deutet auf einen Eisengehalt der Gyps-Auflösung, und da das Eisen in Gewässern meist im kohlensauren Zustande vorkommt, so spricht auch diefs für die Gegenwart freier Kohlensäure.

Endlich ist noch zu berücksichtigen, dafs es von der Zeit abhängt, innerhalb welcher eine Gyps-Auflösung mit dem Witherit in Berührung bleibt, und ob die ganze Menge des

Digitized by Google

aufgelösten Gypses zur Zersetzung kommt oder nicht. Die Zersetzung des Witherits durch Gyps ist ein Proceſs, der, wie alle Zersetzungen eines sehr schwerlöslichen Körpers, nicht augenblicklich erfolgt, sondern Zeit fordert. Obiger Versuch zeigte dieſs auch; denn obgleich der kohlensaure Baryt vier Tage lang mit der Gyps-Auflösung in Berührung blieb, so wurde doch kaum die Hälfte des schwefelsauren Kalks zersetzt. Tropft daher in der Natur die Gyps-Auflösung schneller auf den Witherit, als die Zersetzung erfolgen kann, und flieſst die Flüssigkeit ebenso schnell wieder ab, als sie zufliefst: so wird eine gröfsere oder geringere Quantität des Gypses unzersetzt fortgeführt. Nimmt gleichzeitig die Flüssigkeit kohlensauren Baryt auf, so erfolgt die Zersetzung desselben durch den Gyps zum Theil erst dann, wenn die Flüssigkeit schon den Ort, wo sie mit dem Witherit in Berührung gekommen war, verlassen hat.

Ein solches Verhalten zeigte sich auch in jenem Versuche; denn als die Gyps-Auflösung nach vier Tagen vom Rückstande abfiltrirt wurde, lief das Filtrat ganz wasserklar durch. Nach 24 Stunden trübte es sich aber, indem sich auf der Oberfläche ein Rahm bildete, der nach und nach zu Boden fiel und der Bildung eines neuen Rahms Platz machte. Dieser Rahm bestand gröfstentheils aus kohlensaurem Kalke mit sehr geringer Beimengung von schwefelsaurem Baryt. Diese Absätze zeigten sich noch nach neun Tagen.

Gyps-haltige, mit Witherit in Berührung gekommene Wasser, welche durch gegenseitige Zersetzung Kalkspath und Barytspath gebildet hatten, setzten daher, wenn sie aus dem Höhlenraume, worin diese Zersetzung von statten gegangen, in einen anderen gelangten, wo sie längere Zeit verweilten, hier Kalkspath ab, den sie im aufgelösten Zustande mit sich geführt hatten. Da die filtrirte Flüssigkeit in jenem Versuche, nach 9 Tagen noch Spuren von schwefelsaurem Baryt absetzte, der sich durch spätere Zersetzung des aufgelösten kohlensauren Baryts durch schwefelsauren Kalk gebildet hatte: so begreift man, wie die in einen andern Höhlenraum fliefsenden Wasser, neben Kalkspath, auch eine geringe Menge Barytspath absetzen.

Die Abscheidung des kohlensauren Kalks aus seiner Auf-

Digitized by Google

lösung geht sehr langsam von statten; denn die Flüssigkeit, woraus er sich nach 9 Tagen abgesetzt hatte, bildete nach abermaligem Filtriren nochmals einen Rahm.

Die Umwandlung des Witherits in Barytspath, im Mineralreiche, kann demnach ohne Schwierigkeit als eine Zersetzung des ersteren durch Gyps-haltige Wasser gedacht werden.

Dafs endlich auch der kohlensaure Baryt durch Gewässer, welche schwefelsaure Alkalien oder schwefelsaure Magnesia enthielten, in Barytspath umgewandelt worden sein könne, ist von selbst klar.

Einer ähnlichen Umwandlung, wie die angeführte, ist auch der Baryto-Calcit (Kalkbaryt-Carbonat) unterworfen *). Zuweilen sieht man Krystalle desselben mit einer Rinde von Barytspathkrystallen überzogen; manchmal bestehen sie auch ganz aus einem körnigen Aggregate von kleinen Krystallen schwefelsauren Baryts, so dafs keine Spur des ursprünglich blätterigen Gefüges geblieben ist. Nach Blum **) überziehen sich zuerst die Krystalle des Baryto-Calcits mit einer unreinen gelblichbraunen Rinde aus Barytspath, die sich leicht ablösen läfst, und unter welcher der ursprüngliche Krystall hervortritt, aber nicht mehr mit glatten Flächen, scharfen Kanten und spitzen Ecken, sondern zugerundet, wie wenn er der Wirkung eines Auflösungsmittels ausgesetzt gewesen wäre. Die Rinde nimmt nun an Dicke etwas zu, während der Baryto-Calcit immer mehr und mehr an Substanz verliert, bis er endlich gänzlich verschwindet und hohle Barytspathkrystalle in seiner Form zurückläfst. Die inneren Wandungen dieser Krystalle sind drusig und bestehen aus einem sehr feinen Aggregat von schwefelsaurem Baryt. Bei dieser Umwandlung verschwindet der kohlensaure Kalk gänzlich und hieraus erklärt auch Blum, mit Recht, das Hohlsein der Krystalle.

Haidinger hält dafür, dafs Schwefelsäure und Wasser die Umwandlung gemeinschaftlich bewirkt haben, indem erstere die Kohlensäure, letzteres den Gyps fortführt. Dieſs

*) Haidinger a. a. O.

**) A. a. O. S. 47.

Digitized by Google

ist defshalb wenig wahrscheinlich, da freie Schwefelsäure unter den gewöhnlichen Umständen in Quellwassern nie, sondern blofs in denen, welche in der Nähe vulkanischer Eruptionen fliefsen, vorkommt.

Alles, was wir nach dem dermaligen Stande der Wissenschaft von der Bildung des schwefelsauren Baryts auf Gängen, in Drusenräumen u. s. w. vermuthen können, reducirt sich auf folgende Processe: Der schwefelsaure Baryt wird als solcher aus krystallinischen Gesteinen durch Gewässer extrahirt, oder er bildet sich aus darin vorhandenem kieselsauren Baryt, indem dieser entweder als solcher, oder nach seiner Umwandlung in kohlensauren Baryt von Gewässern fortgeführt wird und mit anderen Gewässern in Berührung kommt, welche schwefelsaure Salze aufgelöst enthalten.

Wenn der schwefelsaure Baryt, wie andere schwefelsaure Salze, auf nassem Wege durch kohlenstoffhaltige Substanzen zerlegt wird, wie der Hepatit, ein mit bituminösen Stoffen gemengter Barytspath, welcher beim Reiben oder Schlagen einen hepatischen Geruch entwickelt, zeigt: so ist zwar zu begreifen, wie das gebildete Schwefelbaryum durch Gewässer fortgeführt und durch den atmosphärischen Sauerstoff wieder zu schwefelsaurem Baryt werden kann; allein diese Zersetzung geht, wegen der grofsen Schwerlöslichkeit desselben, gewifs nur äufserst langsam, und nur auf secundären Lagerstätten, wo jene Berührung mit bituminösen Stoffen stattfinden kann, vor sich.

Noch viel weniger ist zu erwarten, dafs diese Zersetzung auf feuerflüssigem Wege, wie wir sie in unsern Laboratorien vornehmen, in irgend einer Ausdehnung, stattgefunden habe, oder noch stattfinde. Da der Kohlenstoff in krystallinischen Gesteinen nicht vorkommt, so kann darin keine solche Zersetzung gedacht werden. Nur ein Zusammentreffen von schwefelsaurem Baryt mit organischen Stoffen in erhöhter Temperatur, etwa im vulkanischen Feuer, kann gedacht werden.

Ein anderer Zersetzungs-Procefs ist es, der noch unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt.

Bekanntlich zersetzen sich in der Schmelzhitze schwefelsaurer Baryt und kohlensaure Alkalien in kohlensauren Baryt und schwefelsaure Alkalien. Die Zersetzung des schwe-

Digitized by Google

felsauren Baryts ist jedoch, selbst bei bedeutendem Ueberschusse an kohlensaurem Alkali nicht vollständig. Diese Zersetzung erfolgt auch auf nassem Wege, wenn schwefelsaurer Baryt mit einer Auflösung eines kohlensauren Alkali gekocht wird. Auf diese Weise geht aber die Zersetzung noch unvollständiger von Statten.

Als 100 Gran fein geschlämmter Barytspath mit 60 Gr. kohlensaurem Kali, welches das Verhältnifs ist, in welchem eine vollständige Zersetzung erfolgen kann, geschmolzen, die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser ausgelaugt, und der Rückstand zur Auflösung des gebildeten kohlensauren Baryts mit Salzsäure behandelt wurde, blieben 36,74 Gr. unzersetzter schwefelsaurer Baryt zurück. Es waren also nur 63,26 Proc. zersetzt worden. Als die Flüssigkeit heifs abfiltrirt wurde, trübte sie sich nach und nach beim Erkalten.

Kölreuter *) fand dagegen, dafs sich in gewöhnlicher Temperatur, wenn Auflösungen von schwefelsauren Alkalien mit kohlensaurem Baryt geschüttelt werden, die Verwandtschaften umkehren, indem schwefelsaurer Baryt und kohlensaure Alkalien gebildet werden. Die Zersetzung ist vollständig, wenn die Salze im gehörigen Verhältnisse angewendet werden.

Hieraus erklärt sich die Ursache der Trübung jener heifs abfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten. Das schwefelsaure Kali und der kohlensaure Baryt konnten in ihr bestehen, so lange sie heifs war; beim Erkalten kehrten sich aber die Verwandtschaften um, und es entstand wieder kohlensaures Kali und schwefelsaurer Baryt, welcher jene Trübung verursachte.

Es ist zu vermuthen, dafs zwischen zwei solchen, von der Temperatur abhängigen Gegensätzen, in der Wirkung der chemischen Verwandtschaften, ein Indifferenzpunct liegen werde, wo weder schwefelsaurer Baryt durch kohlensaure Alkalien, noch kohlensaurer Baryt durch schwefelsaure Alkalien zersetzt wird.

Um hierüber Aufklärung zu erlangen, stellte ich folgende Versuche an. Es wurde zu 100 Gran schwefelsaurem Baryt

*) Berzelius Jahresbericht, sechster Jahrg. S. 175.

Digitized by Google

eine Auflösung von 60 Gran kohlensaurem Kali in 1500 Gran Wasser gesetzt und sechsmal diese Mischung wiederholt. Die erste behandelte ich in der Siedhitze eine halbe Stunde lang, die folgenden setzte ich den nachbenannten Temperaturen eben so lange aus *). Nach Verlauf dieser Zeit wurde jede Mischung in derselben Temperatur filtrirt und ausgewaschen.

In den drei ersten Versuchen wurde die Menge des schwefelsauren Baryts, welcher unzersetzt blieb, quantitativ bestimmt; bei den folgenden konnte diese Bestimmung nicht stattfinden, weil die Flüssigkeit trüb abfiltrirte **). Ueberdiefs war die Zersetzung in diesen letzten Versuchen überhaupt so gering, dafs sie nur durch Reagentien erkannt werden konnte, was für den vorliegenden Zweck hinreichend war.

	Temperatur, bei welcher der Versuch vorgenommen wurde.	Menge des Barytspaths, welche zersetzt wurde.
Vers. 1	83° bis 84° R.	17,06 Proc.
„ 2	60° — 62°	2,15 „
„ 3	50° — 52°	1,63 „
„ 4	40° — 42°	
„ 5	30° — 32°	
„ 6	20° — 22°	

Dafs in den drei letzten Versuchen wirklich noch Zersetzungen stattgefunden hatten, ergab sich daraus, dafs die Flüssigkeit, obgleich sie schon etwas trübe abfiltrirte, durch Zusatz von Chlorbaryum doch noch trüber wurde, mithin schwefelsaures Kali enthielte. Eben so wurde Salzsäure, wo-

*) Da diese Versuche mögliche ähnliche Vorgänge in der Natur nachahmen sollten, so wurde bei der Behandlung des gepülverten Barytspaths mit der Auflösung des kohlensauren Kali nicht gerührt. Bei dem ersten Versuche konnte freilich die durch das Kochen bewirkte Bewegung der Barytspath-Theilchen nicht vermieden werden.

**) Die gewöhnlichen Mittel, diesen Uebelstand zu beseitigen, entweder die Flüssigkeit bis zum Sieden zu erhitzen, oder eine Säure zuzusetzen, konnten, der Natur der Sache nach, nicht angewandt werden.

Digitized by Google

mit man den rückständigen schwefelsauren Baryt behandelte, durch Schwefelsäure getrübt, und damit die Gegenwart des kohlensauren Baryts angezeigt.

Die im ersten Versuche abfiltrirte Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten, weil sie, neben schwefelsaurem Kali, etwas kohlensauren Baryt aufgelöst enthielt, welche beide Salze sich bei Abnahme der Temperatur gegenseitig zersetzten.

Da in der Natur solche concentrirte Auflösungen kohlensaurer Alkalien wohl nie vorkommen, so wurden noch nachstehende Versuche angestellt, um die Abnahme der Zersetzung des schwefelsauren Baryts mit Zunahme der Verdünnung der Auflösung des kohlensauren Kali kennen zu lernen.

Zu diesen Versuchen wurden, wie zu den vorigen, Mischungen von 100 Gr. schwefelsaurem Baryt und 60 Gr. kohlensaurem Kali, in verschiedenen Quantitäten Wassers aufgelöst, verwendet, und stets eine halbe Stunde lang gekocht.

	Verdünnung durch Wasser	Menge des Barytspaths, welcher zersetzt wurde.
Vers. 1	25 Mal so viel Wasser, wie kohlensaures Kali	17,06 Proc.
„ 7	200 Mal so viel Wasser	8,13 „
„ 8	400 „ so viel Wasser	5,47 „
„ 9	800 „ so viel Wasser	4,06 „

Man sieht, dafs zwar mit der Verdünnung der Auflösung des kohlensauren Kali die Zersetzung abnimmt, aber sehr allmählig. Die Quantitäten des zersetzten Barytspaths verhalten sich nahe umgekehrt, wie die Cubikwurzeln aus den Graden der Verdünnung, wie das folgende zeigt.

	Quantitäten des zersetzten Barytspaths	
	gefunden	berechnet
Nach Vers. 1	17,36	17,06
„ „ 7	8,13	8,53
„ „ 8	5,47	6,82
„ „ 9	4,06	5,33

Je mehr die Auflösung des kohlensauren Kali verdünnt wird, desto mehr löst sich von dem kohlensauren Baryt, wel-

Digitized by

cher durch Zersetzung des schwefelsauren Baryts entsteht, auf. Sind 4300 Th. Wasser auf 1 Th. durch diese Zersetzung entstandenen kohlensauren Baryt vorhanden, so findet dieser so viel Wasser vor, als zu seiner Auflösung erfordert wird. Stets wird daher die ganze Menge dieses kohlensauren Baryts von den Gewässern fortgeführt, wenn letztere das 4300fache des erstern oder noch mehr betragen.

So begreift man denn, wie schwefelsaurer Baryt, wenn er als ein Bestandtheil krystallinischer Gebirgsarten vorkommen sollte, durch Gewässer, welche nur geringe Quantitäten kohlensaurer Alkalien enthalten, nach und nach zersetzt und als kohlensaurer Baryt fortgeführt werden kann. Wir haben gesehen, dafs der schwefelsaure Baryt selbst dann noch von Gewässern, welche kohlensaure Alkalien enthalten, zersetzt wird, wenn die Temperatur derselben nur 20° bis 22° ist. Kommen diese Gewässer in eine Spalte, wo die Temperatur unter 20° bis 22° ist, so regeneriren sich in ihnen aus dem darin enthaltenen kohlensauren Baryt und aus dem schwefelsauren Alkali schwefelsaurer Baryt und kohlensaures Alkali. Jener setzt sich ab, dieses wird durch die Gewässer fortgeführt.

Da kohlensaures Natron ein so häufiger Bestandtheil der Mineralquellen ist, so werden in allen Fällen solche Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen von schwefelsaurem Baryt eintreten, wenn jene Gewässer mit Barytspath in Berührung kommen, und nachher in ihrer Temperatur abnehmen.

Auf diese Weise kann man sich sehr einfach die Ablagerung der durch v. Dechen (S. 436) nachgewiesenen Bank dichten Barytspaths bei *Meggen* an der *Lenne* erklären. Waren es aufsteigende Quellen, welche, aus einer mäfsigen Tiefe etwa mit der Temperatur von 20° bis 22° zu Tage kommend, ursprünglich eine, wenn auch nur geringe Menge kohlensauren Natrons enthielten, und krystallinische Gesteine durchdrangen, in denen schwefelsaurer Baryt als Bestandtheil vorkam: so waren alle Bedingungen zur Bildung jener Bank gegeben. Die überfliefsenden Gewässer setzten während ihrer Erkaltung Barytspath ab, und führten das kohlensaure Natron fort, wie etwa *Carlsbad's* heifse Wasser kohlensauren Kalk mit Eisenoxydhydrat als Sprudelstein absetzen und die lösli-

Digitized by Google

chen Salze, kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron und Kochsalz fortführen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs der räthselhafte Arkos (S. 436) auf gleiche Weise entstanden ist.

Viel schwieriger ist es, sich den Absatz des Barytspaths in Gangspalten auf diese Weise aus aufsteigenden Thermen zu erklären. Das Aufsteigen solcher Gewässer erfolgt zu rasch, als dafs eine merkliche Abkühlung derselben statthaben könnte. Ueberdiefs haben sich solche Quellen-Canäle schon längst bis zu dem Grade erwärmt, dafs das Nebengestein nicht mehr erkältend wirken kann. Wir haben oben gesehen, wie Gewässer, welche tief in ein Gebirge eindringen oder tief in demselben ihren Lauf nehmen, etwa so wie es in der Figur auf S. 131 dargestellt ist, sich bis zu hohem Grade erwärmen. Enthalten solche Gewässer kohlensaures Natron, kommen sie auf ihrem unterirdischen Wege mit schwefelsaurem Baryt in Berührung, sickern sie dann an Spalten-Wänden hinab, wo eine viel niedere Temperatur, als unter jenem Gebirge herrscht: so sind gleichfalls die Bedingungen zum Absatze von Barytspath gegeben.

Es giebt kaum ein schwerlösliches oder, um dem gewöhnlichen chemischen Sprachgebrauche zu folgen, unlösliches Salz, welches so leicht durch die Poren des Filtrirpapiers geht, und sich, ungeachtet seines bedeutenden specifischen Gewichts, so lange schwebend erhält, wie der schwefelsaure Baryt: eine Eigenschaft, welche bekanntlich dem Chemiker manchmal lästig fällt. Es fragt sich, ob nicht in der Natur der schwefelsaure Baryt auch in dieser Form fortgeführt und abgesetzt worden ist, wie z. B. wenn warme Gewässer, welche schwefelsaures Natron und kohlensauren Baryt enthielten, nach und nach erkalteten. Es liegt die bekannte Erfahrung von Gehlen, die Krystallisation der präcipitirten und sehr fein zertheilten Yttererde vor *). Auch das sogenannte Algarothpulver krystallisirt leicht, wenn es, bei mässiger Verdünnung gefällt, in der sauren Flüssigkeit bleibt. Sollten daher nicht die von Gewässern in feinster Zertheilung fortgeführten Stäubchen schwefelsauren Baryts, wenn sie sich allmählig absetzen, auch krystallisiren können?

Nachdem wir die verschiedenen Processe kennen gelernt

*) Schweigg. Journ. Bd. VII. S. 515.

haben, wodurch schwefelsaurer Baryt aus Gesteinen extrahirt oder aus Barytsilicaten gebildet werden kann, drängt sich die Frage auf, welcher von diesen Processen anzunehmen sein dürfte, die Bildung eines Barytspath-Ganges, wie des oben (S. 603) erwähnten, zu erklären.

Wir haben in dem dortigen Granit deutliche Spuren von Baryt gefunden, der darin höchst wahrscheinlich als Silicat vorhanden ist (S. 611). Enthielten die Gewässer, welche den kieselsauren Baryt extrahirten, schwefelsaure Alkalien, wenn auch in noch so geringer Menge: so bildeten sich während der Extraction schwefelsaurer Baryt und kieselsaure Alkalien.

Hier tritt, wie in allen Fällen, wo wir eine Fortführung des schwefelsauren Baryts in wässeriger Auflösung anzunehmen veranlafst sind, die grofse Schwerlöslichkeit dieses Salzes entgegen. Benutzen diesen Umstand die Ultraplutonisten, um unsere Ansicht zu bekämpfen: so erwiedern wir, dafs ihrer Ansicht, der Einführung des schwefelsauren Baryts in Spalten im geschmolzenen Zustande, eine gleich grofse Schwierigkeit, die aufserordentliche Strengflüssigkeit dieses Salzes (S. 601), entgegentritt. Uns bleibt aber der Ausweg, dafs Unlöslichkeit eines Körpers nie im absoluten Sinne zu nehmen ist. Ist daher ein Körper noch so schwerlöslich, so brauchen wir nur Wasser und Zeit, um gleichwohl eine Fortführung desselben begreifen zu können. Nehmen wir zu diesen beiden grofsen geologischen Hülfsmitteln Zuflucht, so kann es unserer Einbildungskraft nicht widerstreben, vom reinen Wasser den schwefelsauren Baryt eingeführt zu denken.

Verweilen wir einige Augenblicke bei dem Falle, dafs der Baryt als schwefelsaurer in irgend einem Gesteine vorhanden ist, und dafs mäfsig warme (20° bis 22°) Gewässer es durchziehen: so knüpft sich daran eine Betrachtung, welche für alle Fälle gilt, in denen Gewässer Substanzen aus Gebirgsgesteinen extrahiren und in Spalten oder Drusenräume führen.

Wir haben oben bemerkt, dafs in diesen Fällen an aufsteigende Quellen nicht wohl zu denken sei. Ueberhaupt ist es zweifelhaft, ob Barytspath oder irgend eine auf nassem Wege entstehende Gangmasse in den Gangspalten selbst aus aufsteigenden Quellen sich absetzen könne. Ein Absatz

Digitized by

aus einer wässrigen Flüssigkeit setzt entweder eine Abkühlung derselben, oder eine Verflüchtigung des Wassers oder anderer flüchtiger Stoffe, wie Kohlensäure, voraus. Keine dieser Bedingungen findet in einer Spalte statt, in der Gewässer aufsteigen. Dieses Aufsteigen geht, wie schon bemerkt worden, zu schnell von statten, als dafs während desselben eine merkliche Abkühlung gedacht werden könnte. Da Gewässer nur dann aufsteigen können, wenn die Spalte, wie eine hydraulische Röhre, ganz mit der Flüssigkeit erfüllt ist: so kann auch keine Verflüchtigung des Wassers oder der Kohlensäure stattfinden. Ueberdiefs sehen wir, wie aufsteigende Quellen, welche bei ihrem Abflusse Absätze geben, die oft nicht unbedeutende Hügel bilden, ununterbrochen fort durch dieselben, und manchmal durch sehr enge Canäle zu Tage kommen, ohne in denselben etwas abzusetzen und sie zu verstopfen. Diefs zeigt sich am deutlichsten bei Bohrlöchern, in welchen Gewässer, mit vielen Bestandtheilen beladen, herauftreten. In dem Bohrloche zu *Neusalzwerk*, dessen aufsteigende Soole in den ersten fünf Jahren ungeheure Massen von Eisenoxydhydrat und kohlensauren Kalk, an manchen Stellen über drei Fufs dick, in dem Abflufscanale abgesetzt hat, zeigt sich an den Wänden kein Absatz, weil hier weder Verflüchtigung der Kohlensäure, und als Folge davon Absatz von Carbonaten, noch eine höhere Oxydation des Eisenoxyduls, mithin Absatz von Eisenoxydhydrat statt haben kann.

Wir können uns einen Absatz aus einer aufsteigenden Quelle in dem Canale selbst nur dann denken, wenn ein Austausch zwischen den Bestandtheilen der Seitenwände und denen des Wassers erfolgt. Steigt Wasser, welches Kieselsäure enthält, in einer Spalte im Kalkgebirge auf, so ist denkbar, dafs es kohlensauren Kalk auflöst und dagegen Quarz absetzt. Die Möglichkeit eines solchen Vorgangs kann nicht bezweifelt werden, da sich der Quarz nicht selten in Formen des Kalkspaths findet *); mithin hieraus eine Neigung des Wassers, kohlensauren Kalk aufzulösen und dagegen Kieselsäure abzusetzen, ersichtlich ist. Man möchte indefs vermuthen, dafs nur dann ein solcher Austausch stattfinden werde, wenn

*) Blum a. a. O. S. 231.

Digitized by Google

die Drucksäule nur wenig höher, als die aufsteigende Wassersäule ist, so dafs das Aufsteigen sehr langsam erfolgt und die nöthige Zeit vorhanden ist, damit das Wasser auflösen und noch mehr, damit es absetzen könne. Steigt aber das Wasser mit grofser Geschwindigkeit auf, so kann es während der kurzen Berührung mit dem Nebengesteine nur wenig aufnehmen und noch weniger absetzen. Ueberdiefs verhindert die heftige Strömung, dafs sich der Absatz an den Wänden halten kann. Die Soole des vorhin genannten Bohrloches, welche ungefähr in 3 Min. 21 Sec. einen Weg von 2210 Fufs Höhe zurücklegt, (S. 156) also in einer Secunde durchschnittlich 11 Fufs hoch steigt, kann bei so grofser Geschwindigkeit wenig von dem Nebengesteine auflösen und noch weniger von ihren Bestandtheilen durch Austausch absetzen.

Weit günstiger sind die Verhältnisse für die Absätze aus Gewässern, wenn letztere aus dem Nebengesteine in Spalten dringen und an den Wänden langsam herabfliefsen. Verdunstung des Wassers, Abkühlung desselben, Verflüchtigung der Kohlensäure, höhere Oxydation des Eisenoxyduls durch Zutritt atmosphärischer Luft: diese verschiedenen Bedingungen für die Entstehung von Absätzen können theils einzeln, theils zusammen wirken.

Welchen Anstand kann man nehmen, sich auf diese Weise die Entstehung von Gangmassen, welche nur auf nassem Wege sich gebildet haben können, zu denken? —

Niemand wird zweifeln, dafs sich eine Spalte mit Kalkspath füllen könne, wenn Kalk in dem Nebengesteine, sei es als Carbonat oder als Silicat vorhanden ist, wenn Gewässer ihn in Auflösung in die Spalte führen, und, an den Wänden langsam herabfliefsend, verdunsten und von ihrer Kohlensäure verlieren. Die Tropfsteine in Kalkhöhlen und in Gewölben zeigen, in welchem grofsartigen Maafsstabe solche Absätze, selbst in historischen Zeiten und vor unsern Augen, entstehen. Ob aber die Gewässer durch ein Kalkgebirge, worin der Kalk als Carbonat, oder durch krystallinische Gesteine, worin er als Silicat vorkommt, dringen, kann nur den Unterschied herbeiführen, dafs die freie Kohlensäure der Gewässer im ersteren Falle den kohlensauren Kalk unmittelbar als Bicarbonat auflöst, im zweiten vorher das Silicat zersetzt. Bei gleicher Menge

Digitized by Google

von Kohlensäure werden daher die Gewässer in jenem Falle mehr Kalkerde, als in diesem auflösen.

Abgesehen davon, woher der kohlensaure Kalk kommt und wie er entsteht, kann man Anstand nehmen, die Bildung eines Kalkspathganges in irgend einem Gebirge für eine Infiltration zu halten, wenn die aus ihm kommenden und von oben herabfliefsenden, süfsen Quellen kohlensauren Kalk enthalten? — Was konnte anders geschehen, als dafs sich jene Gangspalte mit kohlensaurem Kalke erfüllte, wenn zur Zeit, als sie noch offen war, kalkhaltige Tagewasser durch dieselbe sickerten?

Gehen wir einen Schritt weiter. Kalk, Kieselsäure, Eisenoxydul finden wir als allgemein verbreitete Bestandtheile im Gebirgsgesteine; von ihnen bietet sich daher den Gewässern Material genug zur Auflösung dar. Wie verhält es sich aber mit denjenigen Stoffen, die man zwar in Gängen, aber nicht im Nebengesteine, oder doch nur in aufserordentlich geringen Quantitäten findet? Könnte mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, dafs von der Gangmasse eines Ganges nicht nur keine Spur in dem Nebengesteine vorkäme, sondern auch nie darin vorgekommen und eben so wenig aus benachbarten Gebirgsgesteinen herbeigeführt worden wäre: so müfste man freilich von einem Ursprunge der Gangmasse aus dem Nebengesteine gänzlich abstrahiren. Jener Nachweis, namentlich, dafs von der Gangmasse niemals etwas im Nebengesteine vorgekommen sei, läfst sich nicht führen; denn findet sich nichts davon in ihm, so läfst sich hieraus gerade schliefsen, dafs alles in die Gangspalte geführt worden sei.

Unter den nicht metallischen Gangmassen, von denen nur eine Bildung auf nassem Wege denkbar ist, war es bisher blofs der Barytspath, welchen man als Bestandtheil des Gebirgsgesteins noch nicht nachgewiesen hatte; denn Fluor-haltige Fossilien gehören, wie wir gesehen haben (S. 478 ff.) zu den sehr verbreiteten, und eben defshalb ist der Ursprung des Flufsspaths als Gangmasse leicht zu begreifen. Da wir nun von einem Granit wissen, dafs er Baryt enthält, so ist zu erwarten, dafs diese Erde auch in andern Graniten und in krystallinischen Gesteinen überhaupt gefunden werden wird, wenn man nur nach ihr sucht.

Digitized by

Haben wir im Gebirgsgesteine die Bestandtheile der Ausfüllungs-Masse eines Ganges gefunden, kann man begreifen, auf welche Weise sie in die Gangspalte geführt worden sind: so ist die Hauptsache erledigt. Ist aber der Gang ein so mächtiger, wie der Barytspathgang bei *Schriesheim*, so ist man gewohnt zu fragen: war denn der Baryt im Granit auch hinreichend, eine so weite Spalte auszufüllen? — Es ist einleuchtend, dafs solche Fragen nie zuverlässig beantwortet werden können; von der Antwort auf die vorliegende Frage kann aber der Grad der Wahrscheinlichkeit unserer Ansicht nicht abhängen. Es könnte nichts nützen, wenn sich mit aller Schärfe die Menge des Baryts in jenem Granit ermitteln liefse; wissen wir nicht, und diefs können wir nicht wissen, wie viel er ursprünglich enthielt: so sind alle Calculationen vergebens. Eben so gut aber, als die Ultraplutonisten sich erlauben, solche Massen Barytspath, wie in jenem Gange, in der Tiefe als abgeschlossene Massen anzunehmen, und sie, wie Lava, auf einmal aufsteigen zu lassen, wird es uns erlaubt sein, sie in das granitische Nebengestein zu vertheilen und von da aus nach und nach in die Gangspalte mit Hülfe der Gewässer zu führen.

Sollte es gelungen sein, die Schwierigkeiten, welche der Fortführung der schwerlöslichsten unter den nicht metallischen Substanzen in wässriger Auflösung entgegentreten, beseitigt zu haben: so sind wir, was die übrigen nicht metallischen Gangmassen betrifft, aller Schwierigkeiten enthoben.

Wir schliefsen unsere etwas ausführlich gewordenen Betrachtungen über den schwefelsauren Baryt mit der Bemerkung, dafs nicht blofs aus seinem Vorkommen (S. 601) auf einen Wechsel seiner Fundorte zu schliefsen ist, sondern dafs diefs auch die verschiedenen Pseudomorphosen nach Krystallformen von Barytspath zeigen. So finden wir namentlich Quarz, Chalcedon, Eisenkies, kohlensaures Bleioxyd, Brauneisenstein und Psilomelan in diesen Krystallformen. Wir haben schon an verschiedenen Orten darauf Bezug genommen, und werden im zweiten Bande darauf zurückkommen, dafs die Umwandlungen im Mineralreiche, wodurch sich Pseudomorphosen bildeten, nur auf nassem Wege stattgefunden haben können. Und so führen wir denn jene Erscheinungen als

Digitized by

letzten Beweis an, dafs schwefelsaurer Baryt auf diesem Wege fortgeführt werden kann, und fortgeführt worden ist.

Es ist noch das Vorkommen und die Bildung des schwefelsauren Strontians (Cölestin) zu betrachten übrig.

Schon oben (S. 414 und 415) wurde bemerkt, dafs aus dem Vorkommen des schwefelsauren Strontian auf seinen Absatz aus Gewässern entschieden zu schliefsen ist. Seine häufige Begleitung von Gyps und Schwefel in Kalk und Mergel verschiedener Formationen, wie in *Sicilien*, sogar in Drusenräumen von Schwefel, *(Nellin* in *Spanien)*, sein Vorkommen als Versteinerungsmittel von Ampullarien *(St. Cassian* in *Tyrol)*, in Braunkohle, begleitet von fossilen Knochen und Conchylien *(Auteuil* unfern *Paris)* und aufgewachsen auf thierischen Knochen *(Montecchio Maggiore* unweit *Vicenza)*, lassen keine andere Deutung zu.

Ebenso wenig wie den Barytspath, hat man den Cölestin bis jetzt als einen mineralogisch bestimmbaren Gemengtheil krystallinischer Gesteine gefunden.

Bemerkenswerth ist, dafs der schwefelsaure Strontian nur in den jüngeren krystallinischen Gesteinen, wie namentlich in Blasenräumen von Mandelsteinen, nicht aber von Granit, Porphyr u. s. w. sich findet. Ebenso beschränkt sich der kohlensaure Strontian vorzugsweise auf Labrador-Gesteine (Basalt, Dolerit); nur noch in Erzgängen im Gneifse und Glimmerschiefer trifft man ihn an. In dieser Beziehung zeigt sich ein Unterschied zwischen der Strontian- und Baryterde, welche letztere, wie wir gesehen haben, als Barytspath, mächtige Gänge im Granit und Porphyr bildet. Es ist indefs nicht zu übersehen, dafs der schwefelsaure Baryt nicht selten Spuren von schwefelsaurem Strontian enthält.

Wenn der letztere so häufig in Spalten und Klüften der jüngeren sedimentären Formationen vorkommt, so ist daraus zu schliefsen, dafs das Material, woraus dieselben entstanden sind, gleichfalls von jüngeren krystallinischen Gesteinen (Labrador-Gesteinen) abstamme.

Die Bildung des schwefelsauren Strontians als Absatz aus Gewässern ist viel leichter, als die des schwefelsauren Baryts zu erklären, da jener bei weitem löslicher, als dieser ist;

Digitized by

vom kochenden Wasser fordert jener nur 3600 Th. und bleibt nach dem Erkalten gelöst.

Um auf die ursprüngliche Verbindung schliefsen zu können, in welcher die Strontianerde vorkommt, wurden 100 Gr. geschlämmter Porphyr mit 10 Gr. schwefelsaurem Strontian gemengt und einer starken Glühehitze ausgesetzt. Die geschmolzene Masse wurde mit heifsem Wasser ausgelaugt und gleichzeitig schwefelsaurer Strontian für sich in heifsem Wasser aufgelöst. Unter der Voraussetzung, dafs dieses Salz als solches in der geschmolzenen Masse noch vorhanden war, waren beide Auflösungen mit diesem Salze gesättigt. War aber beim Schmelzen der schwefelsaure Strontian ganz oder zum Theil durch die Alkalien des Porphyrs zersetzt worden: so waren leichtlösliche, alkalische schwefelsaure Salze entstanden, und die durch Auslaugen der geschmolzenen Masse erhaltene Flüssigkeit enthielt mehr schwefelsaure Salze, als die gesättigte Auflösung des schwefelsauren Strontians. Beide Auflösungen wurden jedoch durch Chlorbaryum ganz gleichmäfsig getrübt, so dafs nicht im mindesten ihre Identität zu bezweifeln war. Die Lauge aus der geschmolzenen Masse war daher eine gesättigte Auflösung, wie die durch Auflösung des schwefelsauren Strontians erhaltene. Es hatte sich mithin kein schwefelsaures Alkali, durch gegenseitige Zersetzung des schwefelsauren Strontians und der kieselsauren Alkalien des Porphyrs während des Schmelzens, gebildet. Eine weitere quantitative Analyse, welche, wegen der grofsen Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Strontians schwierig gewesen wäre, war unnöthig.

Nach diesem Versuche ist es eben so wahrscheinlich, dafs schwefelsaurer Strontian in einer krystallinischen Gebirgsart ohne Zersetzung existiren konnte, wie wir dieſs oben (S. 612) vom schwefelsauren Baryt nachgewiesen haben.

Die kieselsaure Strontianerde ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. Man weifs nur, dafs 1 Th. Kieselsäure mit 2 Th. Strontianerde zusammengeschmolzen von Säuren zersetzt wird. Ich stellte diese Verbindung dar, indem salpetersaure Strontianerde durch kieselsaures Natron zersetzt und der Niederschlag ausgewaschen wurde. Letzteres Salz wurde

Digitized by Google

erhalten, indem Kieselsäure, aus Fluorkieselgas in Wasser abgeschieden und sorgfältigst ausgewaschen, in heifser Natronlauge bis zur Sättigung aufgelöst wurde.

Schon beim Auswaschen der kieselsauren Strontianerde bemerkte ich, dafs dieselbe, wie die kieselsaure Baryterde, ziemlich auflöslich im Wasser ist. Ich fand, dafs 1 Th. der ersteren 996 Th. siedendes und 1262 Th. kaltes Wasser zur Auflösung fordert. Sie zeigte sich aus 2 At. Kieselsäure, 2 At. Strontianerde und 3 At. Wasser zusammengesetzt.

Um das Verhalten dieser kieselsauren Strontianerde zu löslichen schwefelsauren Salzen kennen zu lernen, wurde sie in siedendem Wasser aufgelöst, die Auflösung in vier Theile getheilt und folgende Salze: 1) schwefelsaures Natron, 2) schwefelsaures Kali, 3) schwefelsaurer Kalk und 4) schwefelsaure Magnesia, in wässrigen Auflösungen zugesetzt. Keine dieser Auflösungen wurde getrübt und selbst nach 24 Stunden zeigte sich in der Mischung mit schwefelsaurem Natron keine Trübung. Aus der Mischung mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia hatten sich dagegen einige Flocken kieselsaurer Strontianerde ausgeschieden, welche die Auflösung nach ihrer Erkaltung hatte fallen lassen. Die Mischung mit schwefelsaurer Kalkerde hatte sich stark getrübt, ohne Ausscheidung von Flocken.

Kieselsaure Strontianerde und schwefelsaurer Kalk hatten sich demnach gegenseitig in kieselsauren Kalk und schwefelsauren Strontian zersetzt, wie dieſs vorauszusehen war, da die beiden letzteren Salze viel schwerlöslicher, als die ersteren sind.

Auch zwischen der kieselsauren Strontianerde und den übrigen schwefelsauren Salzen mufste man gegenseitige Zersetzungen erwarten, da die schwefelsaure Strontianerde viel schwerlöslicher, als die kieselsaure ist, mehr als 3 Mal so viel Wasser, als die letztere fordert. Das Klarbleiben der Auflösung der kieselsauren Strontianerde, beim Zusatze concentrirter Auflösungen der beiden alkalischen schwefelsauren Salze, ist daher eine räthselhafte Erscheinung. Noch räthselhafter ist es, dafs bei der Mischung der Auflösungen der kieselsauren Strontianerde und der schwefelsauren Magnesia keine Trü-

Digitized by

bung eintrat, da doch die kieselsaure Magnesia ein schwerlösliches Salz ist *).

Dafs die Auflösung der kieselsauren Strontianerde die schwefelsauren Alkalien wirklich zersetzt hatte, zeigte die schwache alkalische Reaction der Flüssigkeit. Deutlicher war sie wahrzunehmen, als auf kieselsaure Strontianerde eine Auflösung von schwefelsaurem Natron gegossen und gelinde erwärmt wurde: geröthetes Lackmuspapier wurde in der Flüssigkeit blau. Es war also kieselsaures Natron entstanden, welches, wie alle löslichen kieselsauren Salze, alkalisch reagirt. Wahrscheinlich ist das Verhalten der kieselsauren Strontianerde zur schwefelsauren Magnesia dasselbe; nur ist es schwierig zu ermitteln.

Aus diesen Versuchen ersieht man, dafs sich die kieselsaure Strontianerde, wie die kieselsaure Baryterde, zu den löslichen schwefelsauren Salzen verhält, dafs nämlich eine wechselseitige Zersetzung stattfindet. Ob diese Zersetzung, wie bei der kieselsauren Baryterde, vollständig erfolgt, ist noch zu ermitteln. Hieraus folgt umgekehrt, dafs schwefelsaure Strontianerde auf nassem Wege neben den Silicaten der Alkalien, der Kalkerde und wahrscheinlich auch der Magnesia bestehen kann.

Eine Zersetzung des kohlensauren Strontians durch schwefelsaure Alkalien, in gewöhnlicher Temperatur, wie sie beim kohlensauren Baryt stattfindet, war nicht zu erwarten, da schwefelsaurer Strontian ein lösliches, wenn auch schwerlösliches, Salz ist, neben welchem kohlensaure Alkalien nicht bestehen können. Ich prüfte indefs, ob vielleicht eine alkalische Reaction sich zeigen würde, wenn man kohlensauren Strontian mit einer Auflösung eines schwefelsauren Alkali behandelt. Wirklich wurde schwach geröthetes Lackmuspapier blau; allein eine nähere Prüfung zeigte, dafs kohlensaurer Strontian für sich alkalisch reagirt. Diese bis jetzt nicht beobachtete alka-

*) Die Ermittelung der näheren Verhältnisse dieser Erscheinungen ist in chemischer Beziehung zu wünschen. Für die geologischen Zwecke, um zu finden, welche von den Verbindungen der Strontianerde die primäre ist, hat sie nur geringes Interesse.

Digitized by Google

lische Reaction dieses Carbonats hängt ohne Zweifel mit seiner ziemlichen Löslichkeit im Wasser zusammen.

Der schwefelsaure Strontian kann, wie wir gesehen haben, wie der schwefelsaure Baryt, als eine primäre Bildung in krystallinischen Gesteinen gedacht werden. Da er ziemlich löslich im Wasser ist, so können ihn Gewässer leicht fortführen und in Drusenräumen u. s. w. absetzen. Auf diese Weise ist daher das Vorkommen des Cölestin leicht zu begreifen.

Halten die Gewässer, welche schwefelsauren Strontian aus Gesteinen extrahiren, kohlensaure Alkalien, oder beladen sie sich erst damit in den Gesteinen, indem sie alkalische Silicate zersetzen: so entsteht kohlensaurer Strontian, der seiner ziemlichen Löslichkeit wegen, leicht fortgeführt und in Spalten u. s. w. abgesetzt werden kann. So ist also auch leicht das Vorkommen des Strontianit zu begreifen.

Dafs überdiefs die Strontianerde auch in Verbindung mit Kieselsäure im Mineralreiche sich finden werde, ist aus dem so häufigen Vorkommen der kohlensauren Strontianerde in Mineralquellen (S. 414), der Strontianerde-haltigen Arragonite in Blasenräumen und auf Klüften im Basalt (S. 415), so wie aus dem Strontianerde-Gehalt der Kalkspathe in Drusenräumen, nach meinen Versuchen (S. 430) *) mit grofser

*) Seitdem habe ich noch einige solcher Prüfungen auf Strontian vorgenommen. Ein verwitterter Diorit (der aber wohl mit Unrecht diesen Namen führt, wahrscheinlich ein Melaphyr ist) in welchem der oben (S. 430) untersuchte Kalkspath aus dem Gange sich befand, zeigte zwar sehr schwache, aber doch merkliche Spuren von Strontianerde. Damit ist erwiesen, dafs die in diesem Kalkspathe gefundene Strontianerde vom Nebengesteine herrührt. — Ebenso zeigten sich in einem Kalkspathe aus einer Druse in dem oben untersuchten Mandelsteine, sehr merkliche Spuren von Strontian. Also auch hier findet sich diese Erde im Nebengesteine, wie in der Ausfüllung der Drusen. — Ein Kalkspath aus einer Druse im Basalte vom *Minderberg* und aus einem Basaltbruche bei *Leubsdorf*, oberhalb *Linz*, wo die Zwischenräume der Basaltsäulen ganz mit kohlensaurem Kalke erfüllt sind, enthielten gleichfalls, besonders letzterer, sehr merkliche Spuren von Strontian. Es ist hieraus zu schliefsen, dafs die Strontianerde ein sehr gewöhn-

Digitized by Google

Wahrscheinlichkeit zu schliefsen. Wenn auch die Strontianerde in Mineralquellen als ein Zersetzungsproduct schwefelsaurer Strontianerde sehr wohl gedacht werden kann, da die meisten dieser Quellen kohlensaures Natron enthalten: so ist doch, was die kohlensaure Strontianerde in den übrigen Fundorten betrifft, eine solche Zersetzung weniger wahrscheinlich. Der Kalkspath in Drusenräumen von Basalt u. s. w. ist ohne Zweifel ein Absatz aus Gewässern, welche von oben herab durch diese Gesteine dringen. Diese Gewässer enthalten in der Regel keine kohlensauren Alkalien; sie zersetzen mittelst ihrer freien Kohlensäure die Kalksilicate in den Gesteinen und setzen den aufgelösten kohlensauren Kalk in Drusenräumen ab. Höchst wahrscheinlich hat es mit den geringen Mengen kohlensauren Strontians, welche den kohlensauren Kalk begleiten, dieselbe Bewandtnifs: es ist Strontian, der als Silicat neben dem Kalksilicate vorhanden war.

Wir kommen demnach in Beziehung auf die Strontianerde zu denselben Schlüssen, auf welche uns die Baryterde geführt hat. (S. 615 ff.). Mit derselben, ja mit noch gröfserer Wahrscheinlichkeit ist die Gegenwart einer kieselsauren Strontianerde als ein häufiger Bestandtheil im Labrador zu vermuthen, und man wird sie darin finden, wenn man bei den Analysen seine Aufmerksamkeit darauf richtet. Wir beziehen uns defshalb auf das oben Bemerkte hinsichtlich desselben Vorkommens der Baryterde.

Die Resultate aus vorstehenden Untersuchungen über das Vorkommen der schwefelsauren Salze u. s. w., stellen wir übersichtlich zusammen:

1) Schwefelsaure Salze sind in krystallinischen Gesteinen sehr verbreitet.

2) Schwefelsaure Alkalien sind die einzigen unter den leichtlöslichen schwefelsauren Salzen, die in krystallinischen

---

licher, aber freilich nur in geringen Quantitäten vorkommender, Bestandtheil der basaltischen Gesteine ist. In allen diesen untersuchten Gesteinen fand sich aber keine Spur von Baryt.

Digitized by Google

Gesteinen vorkommen, und ohne Zersetzung im feuerflüssi-Zustande existiren konnten.

3) Schwefelsaurer Baryt und schwefelsaurer Strontian konnten gleichfalls in geschmolzenen krystallinischen Gesteinen existiren; denn sie werden nicht durch die alkalischen Silicate der letzteren in der Glühehitze zersetzt.

4) Schwefelsaurer Kalk und schwefelsaure Magnesia werden durch die alkalischen Silicate zersetzt und konnten daher neben denselben nicht in krystallinischen Gesteinen bestehen.

5) Schwefelsaure Alkalien, schwefelsaurer Baryt und schwefelsaurer Strontian scheinen die einzigen primären schwefelsauren Salze im Mineralreiche zu sein.

6) Aller schwefelsaurer Kalk im Mineralreiche, sowohl wasserhaltiger (Gyps), wie wasserfreier (Anhydrit) ist eine Bildung auf nassem Wege.

7) Eine Bildung von Gyps durch Umwandlung von kohlensaurem Kalke mittelst schwefelsauren oder schwefligsauren Dämpfen scheint nur in Kratern der Vulkane statt zu finden. Durch Schwefelwasserstoff-Exhalationen erfolgen aber solche Umwandlungen sehr häufig.

8) Neben alkalischen Silicaten und alkalischen Chlorüren (Kochsalz) konnten in krystallinischen Gesteinen Chlorcalcium und Chlormagnesium in der Glühehitze bestehen; daher finden wir auch diese Chlorüre in Quellen, welche aus solchen Gesteinen kommen.

9) Die Hauptbestandtheile von sieben süfsen Quellen aus den letzten basaltischen Ausläufern des *Siebengebirges* sind: Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlornatrium, so wie schwefelsaurer Kalk, nebst etwas kohlensaurem Kalke und kohlensaurer Magnesia.

10) Die Hauptbestandtheile von acht süfsen Quellen im *Siebengebirge* sind: Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlornatrium; in einigen findet sich auch schwefelsaurer Kalk.

11) Diese Chlorüre sind auch die Hauptbestandtheile von fünf süfsen Quellen aus dem Porphyr bei *Münster am Stein;* schwefelsaure Salze fehlen gänzlich in ihnen.

12) Die Soolquellen zu *Münster am Stein* und bei *Kreuznach* rühren nicht von Steinsalzlagern her.

Digitized by Google

13) Neun süfse Quellen auf dem *Donnersberge* und in dessen Umgebungen sind sehr arm an Bestandtheilen; kommen aber im Allgemeinen mit denen bei *Münster am Stein* überein.

14) Die Bestandtheile von neun süfsen Quellen aus dem Granit bei *Schriesheim* und *Weinheim* kommen mit denen der süfsen Quellen bei *Münster am Stein* überein.

15) Die genannten Feldsteinporphyre und Granite enthalten Chlorüre.

16) Die Mineralquellen in *Böhmen* sind sehr reich an schwefelsaurem Natron; in denen in den Umgebungen des *Laacher See's* und im *Taunus* fehlt dieses Salz zwar nicht, ist aber in viel geringerem Verhältnisse vorhanden, wie dort.

17) Der Gyps und das Bittersalz im Meere haben sich durch Zersetzung des Chlorcalcium und Chlormagnesium mittelst schwefelsauren Natrons gebildet und diese Salze, nebst dem Kochsalze, sind dem Meere durch die Quellen und Flüsse zugeführt worden und werden ihm noch täglich zugeführt.

18) Bittersalz bildet sich durch Zersetzung von schwefelsaurem Kalk mittest kohlensaurer Magnesia.

19) Bittersalz bildet sich schwierig durch Zersetzung von schwefelsaurem Kalk mittelst Magnesiasilicat.

20) Schwefelsaures Natron bildet sich durch Zersetzung von schwefelsaurem Kalk und Natronsilicat oder kohlensaurem Natron.

21) Barytspath und Cölestin sind bis jetzt weder als mineralogisch bestimmbare Gemengtheile krystallinischer Gesteine, noch als Gangmassen in Gesteinsgängen gefunden worden.

22) Alles bis jetzt bekannt gewordene Vorkommen des Barytspaths und des Cölestins ist ein secundäres und ihre Bildung fand auf nassem Wege statt.

23) Barytspath ist einer der strengflüssigsten Körper, die es giebt.

24) Barytspath kann nicht im feuerflüssigen Zustande in Gangspalten aufgestiegen sein.

25) Die Veränderungen des Gesteins in der Nähe solcher Gänge sind nicht durch Feuer, sondern durch Wasser erfolgt.

26) Aus aufsteigenden Quellen läfst sich ein so mächtiger Barytspathgang, wie zu *Schriesheim,* nicht erklären.

27) Die Gewässer, welche das Nebengestein dieses Ganges auslaugen, enthalten keine schwefelsauren Salze.

28) Der Granit in den Umgebungen dieses Ganges enthält Baryt; wahrscheinlich als Silicat.

29) Der Baryt des Barytharmotoms in Blasenräumen kann nur vom Nebengesteine herrühren.

30) Kieselsaurer Baryt ist in 20000 Th. kalten und in 1000 Th. siedendem Wasser auflöslich. Diese Auflöslichkeit ist vielleicht die Ursache, dafs ein einfaches Barytsilicat im Mineralreiche nicht gefunden wird.

31) Eine Auflösung von kieselsaurem Baryt wird durch schwefelsaure Alkalien, durch schwefelsauren Kalk und durch schwefelsaure Magnesia zersetzt.

32) In einer krystallinischen Gebirgsart können kieselsaurer Baryt und schwefelsaure Alkalien nicht neben einander bestehen.

33) Der Barytharmotom stammt wahrscheinlich von einem Baryt-Labrador im Nebengesteine ab.

34) Baryt kommt, neben Kalk, wahrscheinlich in zusammengesetzten Silicaten vor, welche stets schwerlöslicher als die einfachen Silicate sind.

35) Schwefelsaurer Baryt wird durch kein im Mineralreiche vorkommendes Silicat zersetzt.

36) Kohlensaurer Baryt wird durch schwefelsaure Alkalien, durch schwefelsaure Magnesia und durch schwefelsauren Kalk in gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

37) Im Mineralreiche findet sich der kohlensaure Baryt in schwefelsauren umgewandelt, und diese Umwandlung ist wahrscheinlich durch schwefelsauren Kalk in sehr verdünnter Auflösung von statten gegangen; obgleich Auflösungen schwefelsaurer Alkalien oder schwefelsaurer Magnesia dasselbe bewirkt haben können.

38) Die Zersetzung des schwefelsauren Baryts durch Kohlenstoff-haltige Substanzen findet selten statt.

39) In der Schmelzhitze und in der Siedhitze des Wassers, selbst noch bei 21° R., zersetzen sich schwefelsaurer Baryt und kohlensaure Alkalien.

Digitized by Google

40) Die Quantitäten des zersetzten Barytspaths verhalten sich nahe umgekehrt, wie die Cubikwurzeln aus den Graden der Verdünnung.

41) Schwefelsaurer Baryt wird durch Gewässer, wenn sie auch nur wenig kohlensaure Alkalien enthalten, und nur 21° warm sind, als kohlensaurer Baryt fortgeführt und wieder als schwefelsaurer abgesetzt.

42) Die grofse Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Baryts kann kein Hindernifs für seine Fortführung durch Gewässer sein.

43) Absätze in Spalten aus aufsteigenden Quellen finden sehr selten, vielleicht nie, statt; dagegen sehr leicht aus herabsickernden Gewässern.

44) Die Fortführung des schwefelsauren Baryts auf nassem Wege zeigen auch die Pseudomorphosen nach Krystallformen von Barytspath.

45) Der schwefelsaure Strontian ist ein Absatz aus Gewässern.

46) Schwefelsaurer Strontian kann als eine primäre Bildung gedacht werden.

47) Kieselsaure Strontianerde ist in 1262 Th. kalten und in 996 Th. heifsen Wassers löslich.

48) Schwefelsaure Strontianerde kann auf nassem Wege neben den Silicaten der Alkalien, der Kalkerde und wahrscheinlich auch der Magnesia bestehen.

49) Schwefelsaure Strontianerde wird durch Gewässer, welche kohlensaure Alkalien enthalten, zersetzt und so Strontianit gebildet.

50) Kieselsaure Strontianerde scheint im Mineralreiche vorzukommen, und ist wahrscheinlich ein häufiger Bestandtheil mancher Labrador-Varietäten.

51) Strontian findet sich häufig in Drusenräumen krystallinischer Gesteine im Kalkspathe.

Digitized by

Kap. V.

Säuren des Schwefels.

Schweflige Säure und Schwefelsäure.

Das Schwefligsäuregas in der Natur ist nur als ein Product vulkanischer Eruptionen zu betrachten. Hy. Davy *) fand es in den Rauchsäulen des *Vesuv's* im Mai 1814 und am 5. Dec. 1819 in solcher Menge, dafs er sich entfernen mufste.

Monticelli und Covelli **) fanden, dafs die einzige freie Säure in den Rauchsäulen des *Vesuv's* vom 28. Febr. 1822 schweflige Säure war, welche sich fortwährend in den Spalten und Luftlöchern, wo die atmosphärische Luft die in der Rothglühehitze befindliche Lava berühren konnte, erzeugte. Als sie eine Spalte öffneten, welche keine schweflige Säure von sich gab, und als sie die rothglühende Masse blofs legten, drang so viel von diesem Gas hervor, dafs sie in Gefahr waren, zu ersticken. In einer anderen Spalte, aus der sich sehr viel Schwefligsäuregas entwickelte, wurde eine hineingestofsene Eisenstange in wenigen Minuten rothglühend. Glühende Stücke, aus der Tiefe der Spalte abgelöst, reagirten nicht auf Lackmuspapier, wohl aber heifse Stücke nahe bei der Mündung der Spalte. Freie Säuren scheinen demnach in der Lava, so lange sie fliefst oder nur noch rothglüht, nicht vorzukommen; sie erzeugen sich aber auf ihrer Oberfläche

*) Annal. de chim. et de phys. XXXVIII. p. 133.

**) Nöggerath und Pauls Sammlung von Arbeiten ausländischer Naturforscher über Feuerberge und verwandte Gegenstände. Bd. I. S. 34. 58.

Digitized by Google

auf Kosten der atmosphärischen Luft. Daher konnten auch jene Beobachter in dem glühenden Lavateige selbst keine schweflige Säure finden, weil sie, so wie sie sich bildet, sogleich durch Hitze weggeführt wird. Nur an solchen Stellen konnte sie wahrgenommen werden, wo die Temperatur unter der Rothglühehitze war. Anderweitige Beobachtungen haben ihnen gezeigt, dafs diese Säure sich nie bei einer niedrigeren Temperatur erzeugt, als die ist, bei welcher Schwefel verbrennt.

Aus diesen Beobachtungen ist zu schliefsen, dafs die schweflige Säure zu den gewöhnlichen Exhalationen des *Vesuv's* gehört, und dafs die glühende Lava dazu das Material zu liefern scheint.

An die Gegenwart freien Schwefels in der Lava ist nicht zu denken; er kann nur mit den Metallen der Alkalien, der alkalischen Erden und des Eisens oder anderer Metalle verbunden darin enthalten sein. Stellen wir Schwefelkalium durch Zersetzung des schwefelsauren Kali mittelst Kohlenpulver in der Schmelzhitze dar, so nehmen wir so lange, als die von der Luft berührte Masse noch flüssig ist oder rothglüht, deutlich den Geruch nach schwefliger Säure wahr, indem ein Theil des Schwefels des Schwefelkalium auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs verbrennt. Nach dem Erkalten des Schwefelkalium riecht man hingegen, wenn es in Berührung mit der Luft, besonders wenn sie feucht ist, Schwefelwasserstoffgas, indem nun durch die Wirkung der atmosphärischen Kohlensäure das atmosphärische Wassergas zersetzt wird.

Es ist klar, dafs Lava, wenn sie Schwefelleberu enthält, dieselben Erscheinungen darbieten wird. Die Beobachtungen von Monticelli und Covelli haben auch mit Bestimmtheit die Entwicklung des Schwefligsäuregases aus der glühenden Lava, wenn sie von der atmosphärischen Luft berührt wird, dargethan. Hoffmann nahm hingegen *), als er die Schlackenstückchen, welche der Wind von der, 1831 im *mittelländischen Meere* entstandenen Insel an die Küsten von *Sciacca* in *Sicilien* getrieben hatte, frisch aufbrach, einen lebhaften Geruch nach Schwefelwasserstoff wahr. Einen Geruch

*) Poggend. Annal. Bd. XXIV. S. 74.

Digitized by

nach schwefliger Säure konnten sie nicht verbreiten, weil dieſs den rothglühenden Zustand voraussetzt, den die auf dem Meere hergetriebenen Schlackenstücke nicht haben konnten. Der Geruch nach Schwefelwasserstoff wurde auch in den Umgebungen der neuen Insel, selbst noch in *Sciacca* wahrgenommen.

Lava, welche Schwefellebern enthält, und in Berührung mit der Luft erkaltet, wird einen Theil ihres Schwefels durch Verflüchtigung als schweflige Säure verlieren, während ein anderer Theil schwefligsaure Salze bildet, die sich an der Luft nach und nach in schwefelsaure umwandeln, und von Gewässern fortgeführt werden. Schwefelsaure Salze fand ich in einem aus der Lava der *Falkenlei* bei *Bertrich* efflorescirtem Salze *).

Lava, Schwefellebern enthaltend, welche aufser Berührung mit der Luft in der Tiefe erkaltet, und mit Wasser und Kohlensäuregas in Berührung kommt, wird die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas veranlassen. Wir werden sehen, wie die meisten Schwefelwasserstoff-Exhalationen aus den Solfataren von einer solchen Reaction herrühren. Die Lava, welche weder mit der Luft, noch mit Wasser und Kohlensäure in Berührung kommt, wird ihren Schwefelgehalt bewahren **).

---

*) Meine vulkanischen Mineralquellen S. 241.

**) Breislak (Geologie Bd. III, 27) fand zwar in den meisten Lavaströmen nicht den geringsten Antheil Schwefel; er hatte aber die oben berührten Unterschiede im Vorkommen der Lava nicht beachtet. Er fügt jedoch hinzu, dafs in den Laven der Insel *Bourbon* und in einigen der *Campagna di Roma* bisweilen Schwefel angetroffen werde, und dafs er selbst einige Stückchen davon in den Laven des *Mont d'or* in der *Auvergne* gefunden habe. Dieses kann sich indefs blofs auf Schwefel beziehen, der nicht ursprünglich in der Lava enthalten war, sondern sich erst nach ihrer Erkaltung, durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff, womit sie in Berührung kam, auf ihr abgesetzt hatte.

Es würde von Interesse sein, eine im Innern des *Vesuv's* beim Ausschlusse von Luft, Wasser und Kohlensäure erstarrte und erkaltete Lava zu untersuchen, ob sie nicht wenigstens Spuren einer Schwefelleber enthielte. Diese Untersuchung müfste freilich an Ort und Stelle vorgenommen werden, da sich eine ge-

Digitized by Google

Mit unseren Betrachtungen stimmen die Beobachtungen und Versuche von Monticelli und Covelli in den Rauchsäulen der Solfatara von *Puzzuoli*, nach welchen diese Exhalationen durchaus kein Schwefligsäuregas, wohl aber Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Salzsäure enthalten, überein. Schweflige Säure kann sich, bemerken sie, dort überhaupt nicht nur nicht bilden, sondern kommt auch in keinem Producte vor.

Aufser der Bildung der schwefligen Säure auf Kosten einer Schwefelleber, entsteht sie auch beim Verbrennen des Schwefelwasserstoffgases, wovon später die Rede sein wird.

Andere Processe im Heerde der Vulkane annehmen zu wollen, wodurch diese Säure gebildet wird, hat sehr wenig Wahrscheinlichkeit. Unsere künstlichen Darstellungsarten, durch Erhitzen eines Metalls, oder der Kohle, oder einer organischen Substanz mit Schwefelsäure, oder durch Erhitzen eines Metalloxyds mit Schwefel, sind wenigstens dort schwerlich vorauszusetzen. Nach allen bis jetzt über die Entwicklung dieses Gases gemachten Erfahrungen setzt seine Bildung stets die Gegenwart von atmosphärischer Luft voraus, und sie kann daher nur in solchen Tiefen gedacht werden, zu welchen diese Luft Zutritt hat; es mag ein Schwefelmetall oder Schwefelwasserstoff das Material liefern.

Gegen einen Ursprung des Schwefligsäuregases in gröfseren Tiefen spricht auch, dafs ein erhitztes Gas, welches so energisch, wie dieses, auf Gesteine wirkt, nicht durch lange Kanäle in demselben streichen kann, ohne sich mit dessen Bestandtheilen zu verbinden. Wenn auch die Wände dieser Kanäle sich mit schwefligsauren Salzen überzögen, und dadurch den weiteren Angriff des Gases verhinderten: so würden doch Gewässer und Wasserdämpfe diese Salze auflösen, und frisches Gestein in Berührung bringen.

Das Auftreten des Schwefligsäuregases bei vulkanischen Wirkungen ist keine seltene Erscheinung: die *italiänischen*

---

ringe Menge einer Schwefelleber auf dem Transporte schwerlich erhalten würde, ohne sich zu säuren. Da Entwicklungen von schwefliger Säure so frequente Escheinungen beim *Vesuv* sind, so dürfte man wohl ein positives Resultat erhalten.

Digitized by

Solfataren, die Grotten bei *Santa-Fiora* im *Sienesischen*, der *Aetna*, die vulkanischen Inseln *Stromboli*, *Bourbon*, die Vulkane auf *Java*, in den *Andes* u. s. w., bieten viele Beispiele dar. Auch in Quellen, welche in der Nähe thätiger Vulkane entspringen, findet sich schweflige Säure. Gewifs sind aber die Exhalationen von Schwefelwasserstoff aus Vulkanen, wenn sie im letzten Zustande ihrer Thätigkeit sich befinden, viel häufiger, als die von schwefliger Säure während vulkanischer Eruptionen.

Wo Exhalationen von schwefliger Säure von Wasser absorbirt werden, das der Luft ausgesetzt ist, wird diese Säure nach und nach zu Schwefelsäure. Wirklich kennt man zwei sehr ausgezeichnete Beispiele von dem Vorkommen wässriger Schwefelsäure in Kratern: den *Pusambio*-Flufs oder *Rio Vinagre*, einen Bach, der von dem im Zustande einer Solfatara befindlichen *Purace* in den *Andes* von *Popayan* herabfliefst *), und den *Schwefelsäure-See* im Innern einer Solfatara am Berge *Idjen* (*Mont-Idienne*) in der Provinz *Bangu-wangie*, auf der östlichen Seite der Insel *Java* **), aus welchem gleichfalls ein Bach herabfliefst. Der erstere enthält, nach der Analyse von Rivero, neben Schwefelsäure, Salzsäure, Thonerde, Kalk und einige Spuren von Eisenoxyd. Der Schwefelsäure-Gehalt ist im Geschmack noch sehr merklich, und giebt einen sehr reichlichen Niederschlag mit Barytsalzen. Auch zwei andere etwas nördlich von den Quellen des *Rio Vinagre* entspringende Bäche enthalten Schwefelsäure. Der letztere enthält, nach Vauquelin, neben Schwefelsäure, schweflige Säure, Salzsäure, schwefelsaure Thonerde, Spuren von Schwefel, Alaun, Gyps und Eisenvitriol. Aus diesem See, so wie aus mehreren in dessen Nähe befindlichen vulkanischen Spalten, steigen schwefligsaure Dämpfe hervor.

Ohne Zweifel sind es in beiden Fällen Schwefelwasserstoff-Exhalationen, welche die Schwefelsäure erzeugen. So fand v. Humboldt in den untersten Lagunen bei dem Gipfel des Vulkans *Puracé* Wasser in Spalten, welches Schwefelwasserstoff enthielt, und an der Mündung derselben eine

*) V. Humboldt in Annal. de chim. et de phys. XXVII. S. 113 ff.

**) Nöggerath und Pauls Sammlung. Bd. II. S. 60 ff.

Digitized by Google

Schwefelkruste. Auch das Wasser dieser Lagune ist mit einer Schwefelhaut bedeckt. Das Wasser des Schwefelsäure-See's auf *Java* ist, nach Reinwardt *), weifs (von abgeschiedenem Schwefel) und Schwefeldämpfe (Schwefelwasserstoff) entwickeln sich aus ihm. Der Krater enthält bedeutende Massen Schwefel **), besonders sind viele Oeffnungen damit inkrustirt. Die Gegenwart dieses Schwefels deutet unverkennbar auf Schwefelwasserstoff-Exhalationen, aus denen er sich abschied.

Reinwardt gedenkt noch anderer Schwefelsäure-See'n auf *Java*: so im Krater des *Patuha* und auf dem Berge *Talaga Bodas*. Der Rand und Boden des ersteren ist überall mit Schwefel bedeckt, eine kleine Insel in diesem See besteht beinahe ganz aus Schwefel, und das lose Gestein an den Wänden desselben ist damit durchzogen. Aehnliche Verhältnisse finden beim letzteren See statt. Alles dieses deutet darauf hin, dafs es nur Schwefelwasserstoff-Exhalationen sind, aus denen sich zum Theil Schwefel abscheidet, zum Theil Schwefelsäure erzeugt, ohne dafs eine Verbrennung zu schwefliger Säure vorhergeht:

Aufserdem findet sich noch die Schwefelsäure in der *Zoccolino-Grotte* in *Toscana*, nach Baldassani, in einer Grotte auf *Milo*, nach Tournefort, und in einer Höhle am *Aetna*, nach Dolomieu. Höchst wahrscheinlich stammen auch diese Schwefelsäure-Bildungen von Schwefelwasserstoff-Exhalationen ab.

Monticelli und Covelli sind der Ansicht, dafs die Schwefelsäure, welche sich frei oder gebunden in der Solfatara zu *Puzzuoli* vorfindet, nicht den dermaligen Rauchsäulen ihren Ursprung verdanke, sondern durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs in früheren Rauchsäulen entstanden sei. Warum sollten sich denn aber nicht auch die dermaligen

*) Van der Boon Mesch disputatio geologica de incendiis montium igni ardentium insulae Iavae etc. Lugd. Bat. 1826.

**) Aus demselben hat die *holländische* Compagnie schon mehrmals den zum Schiefspulver nöthigen Bedarf an Schwefel bezogen, und in einer Notiz in Silliman's Zeitschrift wird angeführt, dafs in dem Krater mehrere hundert Schiffstonnen gediegenen Schwefels liegen. Gilberts Annal. Bd. LXXIII. S. 156.

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff-Entwicklungen zu Schwefelsäure oxydiren können? — Sind sie vielleicht der Ansicht, dafs dazu eine höhere Temperatur erforderlich sei, als die dermaligen Exhalationen besitzen? — Schwefelwasserstoff in gewöhnlicher Temperatur in kohlensauren Kalk strömend, liefert schwefelsauren Kalk. Selbst der durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs abgeschiedene Schwefel kann sich bei Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure oxydiren; denn angefeuchtete Schwefelblumen säuren sich nach und nach *). Die Bildung von Schwefelsäure in jener Solfatara geht daher gewifs jetzt noch von Statten.

Die Schwefelsäure, welche sich bei vulkanischen Thätigkeiten zeigt, ist mithin ebenso wenig, wie die schweflige Säure eine Bildung im Heerde der Vulkane, sondern eine oberflächliche an Stellen, wo die atmosphärische Luft Zutritt hat.

Die Zersetzungen der Gesteine an Stellen, wo nachweisbar Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt, sind augenscheinliche Beweise von der Oxydation desselben; denn dieses Gas kann, als solches, Gesteine nicht zersetzen. In dem Krater des *Pik* von *Teneriffa*, der eine *Solfatara* ist, und eine solche seit Jahrhunderten gewesen zu sein scheint, verwandeln sie den Trachyt in weifsen Thon, wahrscheinlich auch in Alaunstein, und der Schwefel setzt sich unter den erweichten und losgetrennten Schalen in schönen Krystalldrusen ab **). Viele Beispiele dieser Art finden sich am *Vesuv*, auf *Java* u. s. w. Aehnliche Veränderungen an Gesteinen, wo gegenwärtig keine Exhalationen sich zeigen, lassen schliefsen, dafs sie in früheren Perioden vorhanden waren. V. Leonhard führt mehrere hierher gehörende Beispiele an ***). In allen diesen Fällen wirkte nur der zu schwefliger Säure oder zu Schwefelsäure oxydirte Schwefelwasserstoff.

---

*) Einige auffallende Beispiele dieser Art, habe ich im Schweigg. Journal (1832) Bd. LXVI. S. 139 angeführt.

**) Leop. v. Buch, Physikal. Beschreib. der canarischen Inseln. Berlin 1825. S. 232.

***) Die Basalt-Gebilde. Bd. II. S. 227.

Digitized by Google

Schwefelwasserstoffgas.

Unter den Exhalationen aus Vulkanen, wenn sie in den Zustand von Solfataren übergehen, finden wir fast immer Schwefelwasserstoffgas, welches sich durch seinen Geruch so leicht zu erkennen giebt. Aus Schwefelquellen entwickelt es sich zugleich mit Kohlensäuregas, Stickgas und manchmal auch mit Kohlenwasserstoffgas. Beim Erbohren artesischer Brunnen hat man es schon oft erhalten (S. 64 ff.). Endlich erscheint es in den Exhalationen aus faulenden schwefelhaltigen organischen Substanzen, so wie da, wo schwefelsaure Salze und organische Ueberreste zusammen vorkommen. Schwefelwasserstoffgas-Entwicklungen sind daher sehr frequente Erscheinungen.

Ohne Gegenwart von Wasser kann sich kein Schwefelwasserstoff bilden; in der Natur ist wenigstens kein Proceſs anzunehmen, wodurch er ohne dasselbe entwickelt werden könnte. In keiner Weise ist an eine plutonische Bildung zu denken, schon defshalb nicht, weil das Schwefelwasserstoffgas durch Hitze zersetzt wird. Daher wird dieses Gas, welches die Rauchsäulen der Solfatara beständig begleitet, in denen des *Vesuv's* nicht angetroffen *). Wo und in welchen Tiefen das Schwefelwasserstoffgas Ursprung nimmt, überall muſs die Gegenwart von Wasser vorausgesetzt werden. Aus den Solfataren kommt es auch immer mit Wasserdämpfen zu Tage.

In unseren Laboratorien entwickeln wir Schwefelwasserstoffgas aus Schwefelmetallen (Schwefeleisen, Schwefelkalium u. s. w.) mittelst verdünnter Säuren. Es wird auch, wie ich gefunden habe, gebildet, wenn erhitzte Schwefelmetalle (Schwefelblei, Schwefelsilber, Schwefelkupfer) mit Wasserdämpfen in Berührung kommen, wovon im zweiten Bande,

*) Monticelli und Covelli a. a. O. S. 171.

im Kapitel von der Bildung der Gangmassen in den Erzgängen, die Rede sein wird.

Aus den sogenannten Schwefellebern (Schwefelkalium, Schwefelcalcium u. s. w.) entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas schon, nach meinen Versuchen, wenn Wasser über denselben gekocht wird. Uebergiefst man eine Schwefelleber in einer Retorte mit Wasser, und taucht man den Hals derselben in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd: so trübt sich letztere, so wie das Wasser in der Retorte zum Kochen kommt, und es schlägt sich in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge Schwefelblei nieder. Das mit den Wasserdämpfen aus der Retorte strömende Schwefelwasserstoffgas kann man übrigens schon durch den Geruch erkennen.

Wir wollen sehen, welche Processe zur Bildung dieses Gases in der Natur vorausgesetzt werden können. Zunächst seine Bildung in Schwefelquellen, in heifsen und in kalten.

Berücksichtigen wir, dafs diese Quellen in der Nähe von Kohlenflötzen *), aus bituminösen Schiefern, Stinksteinen, aus Moorgründen, kurz aus Gebilden kommen, welche beladen mit organischen Ueberresten sind, dafs in allen Quellen organische Substanzen aufgelöst enthalten sind, dafs endlich alle bis jetzt untersuchte Schwefelquellen schwefelsaure Salze enthalten: so sind alle Bedingungen zur Bildung von Schwefelwasserstoffgas und von Schwefellebern gegeben.

Selbst wenn Schwefelquellen nicht aus solchen mit organischen Ueberresten überladenen Formationen kommen, so läfst sich doch der Einflufs derselben nachweisen. So entspringen, nach Bronn **), diese Quellen in *Italien* zwar aus verschiedenen, aber hauptsächlich aus den Subapenninen-Formationen und enthalten gewöhnlich etwas organische Materie.

---

*) Beim Abbau der Steinkohlenflötze in der Nähe von *Eilsen* hat man mehrmals starke Schwefelwasser angehauen, welche den *Eilsener* Schwefelquellen ähnlich sind. Nach Hericart de Thury, hat man in *Frankreich* Schwefelwasserstoff-haltige Quellen in bituminösen Mergeln eines Gypsgebirges zu *St. Deuze, Pierrefite, St. Quen* und *Pontain* erbohrt.

**) Handbuch einer Geschichte der Natur. Bd. I. S. 153.

Digitized by Google

Die Thatsache, dafs, wenn bei Versendung der Mineralwasser, welche schwefelsaure Salze enthalten, zufällig ein Strohhälmchen oder irgend eine, wenn auch noch so geringfügige, organische Substanz in die Krüge kommt, das Wasser faul wird, und einen Geruch nach Schwefelwasserstoff annimmt, erklärt genügend die Bildung der Schwefelquellen und des Schwefelwasserstoffgases. Auf eine auffallende Weise habe ich diese Bildung beobachtet, als ich vor 16 Jahren Mineralwasser, welches nur wenig schwefelsaures Natron enthielt, mit einer geringen Menge Zucker versetzte, und in verschlossenen Krügen aufbewahrte. Schon nach zwei Monaten zeigte das Wasser einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff. Nach 3½ Jahren hatte sich das schwefelsaure Natron vollständig zersetzt, und Schwefeleisen aus dem Eisengehalte des Wassers und aus dem Schwefel jenes Salzes sich gebildet *).

Dieser Procefs ist eine Desoxydation der schwefelsauren Salze durch den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Substanzen. Es bildet sich Kohlensäure, Wasser und ein Schwefelmetall, welches in Gegenwart jener Säure Wasser zersetzt und Schwefelwasserstoff entwickelt.

Wir haben gesehen (S. 108), dafs in zerklüfteten Gebirgen bedeutende unterirdische Wasser-Sammlungen vorhanden sind, in welchen die Gewässer lange Zeit verweilen. Enthalten diese Gewässer schwefelsaure Salze und sind sie in Berührung mit organischen Ueberresten: so wird, besonders wenn erhöhte Temperatur mitwirkt, derselbe Procefs, wie in den mit Mineralwasser gefüllten Krügen von Statten gehen.

In alten verlassenen Steinkohlengruben, welche sich mit Wasser erfüllen, geschieht es nicht selten, dafs sich Gase entwickeln, die den Bergleuten gefährlich werden. Enthalten diese Gewässer schwefelsaure Salze, z. B. Gyps, so werden sie durch die Kohlen und andere Ueberreste zersetzt, und es bildet sich Schwefelwasserstoffgas. Strömen solche eingeschlossene Gewässer in benachbarte Räume, welche bebaut werden,

*) Schweigger's Journ. Bd. LXIV. S. 377 ff.

Digitized by Google

so entwickelt sich ein Theil des Gases und macht die Luft irrespirabel. Ich habe von einem solchen Falle Nachricht gegeben, der zwei Bergleuten das Leben gekostet hat *). Unter solchen Umständen bildet sich übrigens ein eigenthümliches flüchtiges Product der Fäulnifs, das noch gefährlicher auf die Gesundheit, wie das Schwefelwasserstoffgas zu wirken scheint.

Schon längst ist es bekannt, dafs da, wo Meerwasser, welches schwefelsauren Kalk enthält, mit faulenden Substanzen in Berührung kommt, ein ungesunder Zustand sich entwickelt. Die Malaria, eine an den *italienischen* Küsten so häufige Krankheit, ist, wie nicht zu bezweifeln, eine Folge der Vermischung des Meerwassers mit dem Wasser der Sümpfe. Die ungewöhnliche Sterblichkeit, welche an der Küste von *Africa* am Ausflusse des *Nigers*, so wie an den Mündungen der grofsen *americanischen* Ströme in den wärmeren Klimaten herrscht, hält man gleichfalls für die Folge der Vermischung des Wasser dieser, zahllose organische Substanzen, Baumstämme u. s. w. mit sich führenden Ströme mit dem Meerwasser. Daniell **) glaubte, dafs dieser ungesunde Zustand die Folge der Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas durch Zersetzung der schwefelsauren Salze mittelst organischer Substanzen sei. Ich machte dagegen Einwendungen ***), welche sich durch die Versuche von William begründet erwiesen †). Es ergab sich, dafs das Meerwasser an jener Küste *Africa's* kein Schwefelwasserstoffgas enthielt; wurde es aber in wohl verschlossene Bouteillen gefüllt, so bildete sich letzteres nach 21—32 Tagen, und zwar in einer Bouteille in solcher Menge, dafs es 2,3 Proc. vom Volumen des Wassers betrug ††). Es ist nicht zu bezweifeln, dafs auch

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXI. 6. S. 343 ff.

**) The Friend of Africa.

***) Ebendas. No. 14.

†) Meine vorhin angeführte Abhandlung.

††) Capitain Eardy Wilmot schöpfte und verwahrte sorgfältigst Meerwasser bei seiner Rückkehr vom *Vorgebirge der guten Hoffnung* in 10° N. Br., an einer Stelle, wo eine weite leuchtende, genau begränzte Strecke sich zeigte, und die Oberfläche des Was-

Digitized by Google

bei Vermischung des Meerwassers mit faulenden Substanzen Miasmen erzeugt werden, von welchen jene tödtlichen Wirkungen herrühren.

Nach neueren Untersuchungen jedoch enthält das Meerwasser aus den Umgebungen von *Caen*, zwischen der Küste von *Langrune* und *Lyon* *), geringe Quantitäten Schwefelwasserstoff und, wie es scheint, in constanter Menge, welche am Morgen bis auf 0,30, am Abend bis auf 0,32 Cubikcentimeter in einem Liter Wasser steigt. Lewy wagt indefs nicht zu behaupten, dafs diese Spuren sich überall im Meere zeigen. Weitere Untersuchungen müssen hierüber entscheiden.

Nimmt man das Meerwasser aus Pfützen, in denen es beim Eintritte der Ebbe zurückbleibt, so variirt die Menge des Schwefelwasserstoffs im Verhältnisse der Gegenwart oder Abwesenheit der Seethiere und besonders der Muscheln, welche so häufig und so reichlich den Boden dieser Pfützen auskleiden **). Wasser aus Pfützen, welche frei von Pflanzen und Seethieren, dem Anscheine nach, sind, enthält niemals

---

sers so erleuchtet war, dafs man selbst mitten in der Nacht gut lesen konnte, Faraday fand darin viel Schwefelwasserstoff, eine kleine Menge einer festen Substanz, die zu gleichen Theilen aus Schwefel und einer organischen Substanz bestand. Auch dieses Wasser hatte ohne Zweifel eine bedeutende Veränderung in seiner gewöhnlichen Zusammensetzung erlitten. Die Gegenwart jener Substanzen läfst schliefsen, dafs es reich an Thierchen war. L'Institut. No. 533. 1844.

*) Lewy in l'Institut 1846. No. 665.

**) Dafs die Bildung des Schwefelwasserstoffs in Muscheln durch denselben Procefs erfolgt, wie im Meere selbst, ist nicht zu bezweifeln; denn der Schwefel in Seethieren kann nur von den schwefelsauren Salzen im Meerwasser abstammen. Die Berührung dieser Salze mit der organischen Materie in den Thieren, die Gegenwart der Kohlensäure in ihnen, alle diese Bedingungen zur Zersetzung der schwefelsauren Salze, welche in Thieren in einem bei weitem concentrirtern Grade, wie im Meerwasser vorhanden sind, müssen die Bildung des Schwefelwasserstoffs in den Muscheln befördern. Es ist überflüssig zu bemerken, dafs Schwefelwasserstoff ein bekanntes Product der Fäulnifsprocesse ist, welche in Thieren von statten gehen.

Digitized by Google

über 0,33 Cubikcentimeter Schwefelwasserstoff, während letzterer in den mit Muscheln ausgekleideten Pfützen bis auf 1, 2, 3 und selbst bis auf 7 Cubikcentimeter im Liter steigt. In diesem Falle ist das Wasser ein wenig trübe und enthält keinen freien Sauerstoff mehr. Manche Pfützen der Küste von *Lyon* beladen sich mit dieser Quantität Schwefelwasserstoff in weniger als zwei Stunden. Die mit grünen oder braunen Algen ziemlich versehenen Pfützen liefern hingegen nur so viel davon, wie das Meerwasser im Ganzen.

Die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs steht daher im Zusammenhange mit den Muscheln in den Pfützen. Hieraus erklärt sich auch die sehr merkliche Exhalation dieses Gases aus dem Sande, in den Umgebungen von *Trouville*, nächst der Mündung des *Touque*, wenn derselbe durch den Rücktritt des Meeres entblöfst wird.

Lewy ist der Meinung, dafs der Schwefelwasserstoff im Meere mehr an Ammoniak gebunden, als im freien Zustande vorhanden sei; er bemerkt jedoch selbst, dafs diefs wegen der Gegenwart freier Kohlensäure, schwierig anzunehmen sei.

Da das Schwefelwasserstoffgas durch den atmosphärischen Sauerstoff leicht zu Schwefelsäure oxydirt werden kann: so entwickelt sich der Schwefel in den schwefelsauren Salzen des Meerwassers aus denselben als Schwefelwasserstoff, um sich aufs neue in Schwefelsäure und in schwefelsaure Salze umzuwandeln. In dieser Beziehung findet daher ein beständiger Kreislauf statt.

Da es nicht bezweifelt werden kann, dafs die dem Meere zuströmenden Flüsse Metallsalze, wenn auch in aufserordentlich verdünnten Auflösungen, mit sich führen: so erscheint es als eine weise Anordnung, dafs sich im Schwefelwasserstoffe des Meerwassers ein Fällungmittel darbietet, um auch die geringsten Minima daraus niederzuschlagen, und so die allmählige Anhäufung dieser, den Thieren feindlichen Substanzen zu verhindern. Es gelangen daher zu den übrigen Sedimenten des Meeres auch Schwefelmetalle, und wir erhalten Winke über die Entstehung der Schwefelmetalle in Sedimenten, welche sich in früheren geologischen Perioden, wie im bituminösen Kupfer- oder Mergelschiefer des Zechsteins, abgesetzt haben.

Digitized by Google

In Uebereinstimmung hiermit sind die Untersuchungen von Walchner *), wonach in den Ocher-Absätzen der Mineralquellen, welche unter unseren Augen statt haben, und mithin in diesen selbst, Kupfer und Arsenik, wenn auch in aufserordentlich geringen Quantitäten, das Eisen begleiten. In den Absätzen aus den heifsen Quellen von *Wiesbaden* fand er sogar Antimon. Da die von ihm untersuchten Ocher-Arten von Mineralquellen abstammen, welche theils aus krystallinischen, theils aus sedimentären Formationen kommen: so beweiset jenes die Gegenwart gedachter Metalle als ursprüngliche, dieses als secundäre Bildungen. Wenn nicht schon die vorhin beispielsweise angeführte Gegenwart von Schwefelmetallen im Kupferschiefer in solchen Quantitäten, dafs darauf seit mehreren Jahrhunderten ein blühender und sehr bedeutender Bergbau geführt wird, und noch andere Erscheinungen, auf die wir in der Folge zurückkommen werden, eine wirkliche sedimentäre Bildung metallischer Substanzen nachwiesen: so würden jene interessanten Versuche Walchner's zu diesem Schlusse führen. Es kann nicht in Abrede gestellt werden, dafs solche Beziehungen, das Vorkommen des Kupfers in Sedimenten, die vor unseren Augen entstehen und vor Millionen Jahren entstanden sind, die so häufige Begleitung des Kupfers mit Arsenik, die aufmerksamste und mehr Beachtung verdienen, als die beliebten Hypothesen, welche die Erze, wie Lava, aus dem Innern der Erde kommen lassen. Damit soll aber nicht behauptet werden, dafs die im Kupferschiefer fein eingesprengten Kupferkiese, Buntkupfererze und Kupferglanze einzig und allein Niederschläge aus dem Meere durch Schwefelwasserstoff seien. Mit der Zerstörung krystallinischer Gesteine, welche den sedimentären Bildungen das Material geliefert haben, sind auch die in ihnen vorhanden gewesenen Erzgänge zerstört worden; mit den Sedimenten aus den ersteren haben sich daher auch die aus den letzteren abgesetzt. Neben diesen mechanischen Niederschlägen sind aber gewifs auch chemische Niederschläge von Schwefelmetallen entstanden, wenn damals, wie jetzt, dem Meere Metalle in Auflösung zugeführt wurden, und Schwefelwasserstoff in ihm, wie jetzt,

*) Compt. rend. 1846. T. XXIII. P. 612.

Digitized by Google

vorhanden war. — Doch wir greifen späteren Untersuchungen vor und kehren daher zum Schwefelwasserstoffe zurück.

Auch im krystallinischen Gebirge, wo es an organischen Ueberresten fehlt, kann die Bildung des Schwefelwasserstoffs gedacht werden, wenn Tagewasser aus sedimentären Gebilden oder aus der Dammerde organische Stoffe jenem zuführen; denn wir haben gesehen, dafs schwefelsaure Salze sehr häufige Bestandtheile krystallinischer Gesteine sind. Die Gegenwart des Baregin oder Glairin in den Schwefelquellen, welche im granitischen Bezirke der *Pyrenäen* entspringen, weisen die organischen Substanzen in Auflösung nach.

Nicht minder mögen auch in den Solfataren manchmal organische Ueberreste die Ursache der Schwefelwasserstoff-Exhalationen sein. Die *Solfatara* von *Puzzuoli* entwickelt mit grofser Heftigkeit ununterbrochen fort Wasserdämpfe, welche so beträchtlich sind, dafs sie Breislak für den Betrieb der in ihr gelegenen Alaun- und Schwefel-Fabrik in einem hohlen Thurme verdichtete, und so täglich ungefähr 80 Cubikfufs Wasser erhielt *). Das Wasser, welches in den Heerd dieses ausgebrannten Vulkans dringt, enthält, es mag Meer- oder Tagewasser sein, organische Substanzen. Sind gleichzeitig schwefelsaure Salze gegenwärtig, so sind alle Bedingungen zur Bildung von Schwefelwasserstoff gegeben, die noch überdiefs durch die hohe Temperatur begünstigt wird.

Die Erzeugung des Schwefelwasserstoffs durch allmählige Zersetzung schwefelsaurer Salze mittelst organischer Substanzen ist ein langsam fortschreitender Procefs. Wenn blofs der Kohlenstoff dieser Substanzen den Sauerstoff in der Schwefelsäure und in der Salzbasis ergreift, so bildet sich zweimal so viel Kohlensäure, als zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs erforderlich ist. Unter diesen Umständen mufs sich also stets mit dem Schwefelwasserstoffe Kohlensäuregas entwickeln, welches nach allen bisherigen Analysen von Schwefelquellen und von Exhalationen aus denselben der Fall ist.

Die Entwicklung der Kohlensäure wird geringer ausfallen, wenn auch der Wasserstoff der organischen Substanzen an der Zersetzung der schwefelsauren Salze Theil nimmt: ein

*) Hinterlassene Werke von Fr. Hoffmann Bd. II. S. 466.

Digitized by Google

Fall, der bei Substanzen stattfinden wird, welche reich an Wasserstoff sind. Auf der andern Seite kann sich, unabhängig von jener Kohlensäure-Bildung, auf Kosten des Sauerstoffs in den schwefelsauren Salzen, Kohlensäure durch gleichzeitige Fäulnifsprocesse erzeugen, oder es können Ströme von diesem so allgemein in der Erdrinde verbreiteten Gas die Schichten durchziehen, in welchen die genannten Processe vor sich gehen.

Alle Processe zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, welche wir beschrieben haben, laufen darauf hinaus, dafs zuerst durch Zersetzung eines schwefelsauren Salzes (schwefelsaure Alkalien oder schwefelsaure Erden) mittelst Kohlenstoff-halliger Substanzen eine Schwefelleber entsteht, und dafs diese hierauf durch Wasser und eine Säure zersetzt wird. Wir haben gesehen, dafs bei jener Zersetzung Kohlensäure gebildet wird, und diese Säure kann die Zersetzung der Schwefelleber bewirken; denn leidet man Kohlensäuregas durch eine Auflösung von Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas. Diese Entwicklung ist am reichlichsten bei der Zersetzung des Schwefelbaryums. Hierbei ist zu erreichen, dafs das Schwefelwasserstoffgas ununterbrochen fort strömt, so dafs es, wenn es aus einer Röhre ausströmt, angezündet werden kann, und so lange fort brennt, als Kohlensäuregas in die Auflösung geleitet wird. Bei den Processen in der Natur, wo eine Sonderung der Kohlensäure von dem entwickelten Schwefelwasserstoffgas nicht stattfinden kann, wird dieses stets mit dem Ueberschusse von jenem zum Vorschein kommen, wie es auch das Vorkommen des Schwefelwasserstoffs zeigt.

Oben (S. 654) wurde bemerkt, dafs, ohne Mitwirkung von Säuren, die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases durch Wasserdämpfe bewirkt werden kann, wenn dieselben mit Schwefellebern in Berührung kommen. Diefs ist ein Procefs, den wir wohl in das Auge zu fassen haben, wenn wir, wie bei den Solfataren und bei den heifsen Schwefelquellen, Entwicklungen von Wasserdämpfen, welche Schwefelwasserstoffgas mit sich führen, wahrnehmen.

Wasserdämpfe entwickeln sich stets, wenn, wie bei der Entstehung der heifsen Quellen, die Meteorwasser bis zu solchen Tiefen dringen, in denen Siedhitze herrscht. Sind in diesen

Digitized by Google

Tiefen Schwefellebern vorhanden, welche durch Zersetzung schwefelsaurer Salze entstanden sind: so werden sich die damit in Berührung kommenden Wasserdämpfe mit mehr oder weniger Schwefelwasserstoff beladen und mit demselben auf die Oberfläche kommen.

Die Siedhitze, welche unter den gewöhnlichen Umständen erst in gröfseren Tiefen herrscht, rückt in der Nähe der Vulkane der Erdoberfläche viel näher. An solchen Orten kann es daher geschehen, dafs Schwefellebern, wenn sie auch nur wenig tief unter der Erdoberfläche sich befinden und mit Wasserdämpfen in Berührung kommen, die Bildung von Schwefelwasserstoffgas veranlassen. Mehrere Beispiele von der Gegenwart von Schwefellebern in Laven haben wir oben (S. 647) nachgewiesen. Es hat die gröfste Wahrscheinlichkeit, dafs das Schwefelwasserstoffgas auf jene Weise aus den Solfataren sich entwickelt. Eben so wahrscheinlich ist es, dafs die in den Schwefelgruben *Sicilien's* aufsteigenden und Schwefelwasserstoff mit sich führenden Wasserdämpfe denselben Ursprung haben; denn der schwefelsaure Kalk ist auf dieser Insel in überaus reichlicher Menge vorhanden. Wir werden darauf im zweiten Bande zurückkommen und die Entstehung der unermefslichen Schwefellager *Sicilien's*, welche den gröfsten Theil *Europa's* mit Schwefel versorgen, auf diese Weise zu erklären suchen.

Enthalten Gewässer atmosphärische Luft absorbirt, so kann auch Stickgas mit dem Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäuregas sich entwickeln: ein Fall, der bei den meisten Schwefelquellen stattfindet. Sind die organischen Substanzen, welche die Bildung dieser Quellen veranlassen, stickstoffhaltig, so wird auch durch deren Zersetzung Stickgas geliefert *).

*) Auffallend ist die Coëxistenz des Sauerstoffgases neben Schwefelwasserstoff in Schwefelquellen. Da der atmosphärische Sauerstoff so leicht das Schwefelwasserstoffgas in den Schwefelquellen zersetzt, so sollte man diese Zersetzung durch den vom Wasser absorbirten Sauerstoff noch mehr erwarten. Es ist indefs zu berücksichtigen, dafs ein Schwefelwasser, wenn es ganz frei von Sauerstoff zu Tage tritt, dieses Gas um so begieriger aus der Atmosphäre absorbirt. Wird daher sein Gasgehalt durch Kochen ausgetrieben, so findet sich dieses Sauerstoffgas in dem Gasge-

Digitized by Google

Kohlenwasserstoffgas begleitet manchmal die Schwefelwasserstoff-Exhalationen. So, nach Du Menil, in *Eilsen*. Nach Hericart de Thury wurden in kohligen und schwefligen Mergeln bei *Argenteuil* in *Frankreich* Quellen erbohrt, welche beide Gase zugleich entwickelten.

Die Begleitung des Schwefelwasserstoffs mit Kohlenwasserstoff ist ein unwiderleglicher Beweis von der Bildung des ersteren auf nassem Wege; denn letzteres ist nur ein Fäulnifsproduct organischer Substanzen. Bei genauerer Prüfung würde man ohne Zweifel Kohlenwasserstoffgas in Schwefelwasserstoff-Exhalationen noch viel häufiger finden, da bei Berührung schwefelsaurer Salze mit organischen Ueberresten die Bedingungen zur Bildung beider Gase gegeben sind.

Die Gase, welche aus den Vulkanen der Aequatorial-Zone *Amerika's* aufsteigen, enthalten, nach Boussingault *), neben einer grofsen Menge Wasserdampf, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Stets tritt aber jenes Gas in überwiegender Menge auf, so dafs es das 140- bis 1000fache des Schwefelwasserstoffs beträgt. Die Gase, welche die in der Nachbarschaft entspringenden Quellen begleiten, sind, nach Boussingault **): dieselben, welche in den Kratern jener Vulkane angetroffen werden. Es scheint diefs, nach Daubeny, stets stattzufinden.

Wo, wie in diesen Exhalationen, Wasserdampf und Kohlensäuregas in so grofsem Ueberschusse gegen das Schwefelwasserstoffgas auftreten, kann jener oder dieses, oder beide zugleich, die Entwicklung des letzteren veranlassen. Wir brauchen übrigens nicht blofs auf Schwefellebern, deren Bil-

---

menge. Ich fand jedoch auch in den Gasexhalationen aus den *Aachener* und *Burtscheider* Schwefel-Thermen Sauerstoffgas: so in denen aus der *Kaiserquelle* 7 Proc., aus dem *Pockenbrünnchen* in *Burtscheid* 2 Proc., und aus dem *Kochbrunnen* 0,6 Proc., neben 52,1 Proc. Stickgas und 47,3 Kohlensäuregas, Poggend. Annal. Bd. XXXII. S. 244. — Anglada fand das aus den Schwefelquellen in den *Pyrenäen* sich entwickelnde Gas aus reinem Stickgas bestehend. Annal. de chim. et de phys. XX. p. 246.

*) Annal. de chim. et de phys. Bd. LII. S. 5. Boussingault untersuchte die Gase aus fünf Vulkanen.

**) Ebendas. p. 181.

Digitized by Google

dung stets die Gegenwart von Kohlenstoff-haltigen Substanzen voraussetzt, Bezug zu nehmen; sondern Schwefelmetalle überhaupt, welche im Heerde der Vulkane vorkommen, liefern in erhöhter Temperatur und bei Berührung mit Wasserdämpfen, nach meinen Versuchen, Schwefelwasserstoffgas. Dafs Schwefelmetalle in diesem Heerde wirklich vorhanden sind, zeigt der *Vesuv*, dessen Lava und andere vulkanische Producte manchmal Eisenkies, Bleiglanz u. s. w. enthalten.

Vergleichen wir die Kohlensäure- mit den Schwefelwasserstoff-Exhalationen, so finden wir zwischen beiden Naturprocessen eine grofse Verschiedenheit. Wir haben gesehen (S. 303), dafs die ersteren in der Regel aus ganz reinem Kohlensäuregas bestehen; dagegen hat man wohl noch nie eine Exhalation aus reinem Schwefelwasserstoffgas gefunden. Gewöhnlich ist es so sehr in anderere Gase verhüllt, dafs es der Beobachtung meist entgehen würde, wenn nicht selbst geringe Spuren davon durch seinen auffallenden Geruch zu erkennen wären. Es wird von Gasen begleitet, welche, weil man sie immer in dieser Begleitung findet, nicht zufällige Begegnisse sein können, sondern eine wesentliche Rolle bei seiner Bildung spielen müssen. Da nun bei Zerzetzung schwefelsaurer Salze durch organische Ueberreste Kohlensäure als Folge, und bei der Zersetzung der dadurch entstandenen Schwefellebern als Ursache erscheint: so können wir mit der grösten Wahrscheinlichkeit auf die Wirklichkeit dieser Processe schliefsen. Wenn andere Säuren Schwefelwasserstoffgas aus Schwefelmetallen entwickelten: so würde es sich eben so rein darstellen, wie bei unseren künstlichen Entwicklungen. Weil wir aber solche reine Schwefelwasserstoff-Entwicklungen nicht kennen, so scheint dieser Procefs in der Natur nicht stattzufinden.

Entweicht das Schwefelwasserstoffgas aus den Solfataren mit hoher Temperatur, und findet Contact mit der Luft statt: so verbrennt es, unter Abscheidung eines kleineren Theils seines Schwefels. Der Geruch nach Schwefligsäuregas in den Kratern ruhender Vulkane rührt manchmal davon her.

In dem Vulkane von *Cumbal* fand Boussingault *)

*) A. a. O.

Digitized by

nur in den höher gelegenen Theilen, da wo die Temperatur der Spalten 68° R. nicht übersteigt, Schwefelwasserstoffgas; dagegen in den heifseren Spalten Schwefligsäuregas. Es gab hier kleine Vertiefungen, in denen Schwefel fortwährend brannte, unter beständiger Entwicklung von Wasserdampf *). An minder heifsen Stellen fanden sich grofse Stücke Schwefel. Aehnliche Beobachtungen machte v. Humboldt **) schon früher in den Spalten des *Purace*. Ebenso sah er***) von der hohen Zinne des *Rucu-Pichincha* hinab, wie sich in der Tiefe des Kraters bläuliche Lichter bewegten und nahm den Geruch nach Schwefligsäuregas deutlich wahr. Wahrscheinlich waren auch diese Flammen brennendes Schwefelwasserstoffgas †).

---

*) „Lorsque la vapeur de soufre arrive au contact de l'air avec une température suffisamment élevée, elle brûle.“ Sollte hier die Temperatur so hoch gewesen sein, dafs der Schwefel sich verflüchtigen konnte? Dafs Boussingault wirklich Schwefeldämpfe im Sinne hatte, geht aus dem Nachsatze hervor: „C'est à la même cause, à la température des issues, qu'il faut attribuer l'absence de l'acide hydrosulfurique dans les gaz du Cumbal; cet acide en brûlant se transforme en eau et en acide sulfureux; aussi, dans les produits gazeux de la partie supérieure du volcan, là où la température des crevasses ne dépasse pas 85° C.

Sehr wahrscheinlich ist es, dafs jener Schwefel ein früheres Product der Zersetzung des Schweferwasserstoffgases war, und später zur Verbrennung kam.

**) Annal. de chim. et de phys. XXVII. p. 129. Entweder, sagt v. Humboldt, bildet sich der Schwefel durch eine sehr langsame Sublimation, oder durch den Contact der schwefligsauren Dämpfe mit dem Schwefelwasserstoffgas der Lagunen.

***) Poggend. Annal. Bd. XXXXIV. S. 214 u. 217.

†) Wenn es in dem vorliegenden Falle gewifs nicht zweifelhaft ist, dafs eine wirkliche Verbrennung von Schwefel stattgefunden habe: so ist doch hierbei an die Erscheinung zu erinnern, dafs Schwefel, gegen einen nicht bis zu seiner Entzündung erhitzten Stein gestrichen, einen weifsgelben Dampf giebt, der im Dunkeln als eine hohe Flamme erscheint. Diese Lichtentwicklung ist nicht Folge einer Verbrennuug, da der Geruch nach schwefliger Säure nicht wahrgenommen wird; sondern scheint mit der Verflüchtigung und darauf folgenden Condensation des Schwefels im Zusammenhange zu stehen. Es ist wohl denkbar, dafs auch in der Natur dieselbe Erscheinung stattfinden könne.

Digitized by Google

In den Solfataren kann man gewöhnlich die verschiedenen Umwandlungen des Schwefelwasserstoffs wahrnehmen. Ueberall, wo die Dampfsäulen austreten, erblickt man citronengelbe Ueberzüge von mehr oder minder reinen, oft schön krystallisirten Schwefelmassen; ganze Flächen zerrissener Felswände sind zuweilen mit solchen Krusten wunderbar bekleidet. Es sind die Absätze aus dem erhitzten Schwefelwasserstoffgas. Dazwischen steigt erstickende schweflige Säure auf: die Folge seiner Verbrennung. An anderen Orten bedeckt freie, flüssige Schwefelsäure, das Product der langsamen Oxydation des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure, die Gegenstände, und übt auf Alles, was sie berührt, ihre ätzende Wirkung aus. Von schwefelsauren Salzen, welche auf diese Weise entstehen, zeigen sich in den Kratern und Umgebungen der Vulkane besonders häufig Alaun, Natron-, Kali- und Magnesiasulfat, und Gyps, eine in vulkanischen Gegenden sehr häufige Substanz *).

Von diesen Schwefelwasserstoff-Exhalationen sind die ehemals höchsten Theile des Kraters der Solfatara von *Puzzuoli* zersetzt, und von den Wassern fortgeschlämmt worden **).

Die Schwefelquellen enthalten entweder Schwefellebern, oder Verbindungen derselben mit Schwefelwasserstoff (sogenannte Sulfhydrate) oder freien Schwefelwasserstoff. Es würde zu weit in das Gebiet der Chemie führen, wenn wir die Bedingungen untersuchen wollten, unter welchen sich diese oder jene Schwefelverbindungen bilden. Für unsere Zwecke genügt es, erkannt zu haben, dafs durch Zersetzung schwefelsaurer Salze, mittelst organischer Substanzen, Schwefelquellen gebildet werden können, und dafs, aller Wahrscheinlichkeit nach, dieser Proceſs der gewöhnliche, wenn nicht der einzige ist, wodurch solche Quellen entstehen.

---

*) Hoffmann a. a. O. S. 468.

**) Breislak's Geologie Bd. III. S. 474.

Digitized by Google

Resultate der Untersuchungen über Vorkommen und Bildung der Schwefligsäure- und Schwefelwasserstoff-Exhalationen.

1) Das Schwefligsäuregas in der Natur ist nur ein Product vulkanischer Eruptionen, und als solches keine seltene Erscheinung.

2) Es kommt in der fliefsenden oder noch rothglühenden Lava nicht vor; es erzeugt sich aber auf ihrer Oberfläche, auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs, und kann nur bei Gegenwart von diesem entstehen.

3) Freier Schwefel kann in der Lava nicht, sondern nur mit Metallen verbunden vorkommen.

4) Schwefellebern sind in Lava enthalten.

5) Lava, Schwefellebern enthaltend, und aufser Berührung mit der Luft erkaltend, entwickelt Schwefelwasserstoffgas mittelst Wasser und Kohlensäuregas.

6) Die Rauchsäulen der Solfataren von *Puzzuoli* enthalten kein Schwefligsäuregas, wohl aber Schwefelwasserstoffgas.

7) Schwefelsäure aus schwefliger Säure entstanden, findet sich in Kratern und Grotten.

8) Gesteine werden durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, sofern sich dasselbe zu Schwefelsäure oxydirt.

9) Schwefelwasserstoffgas entwickelt sich aus Solfataren, aus Schwefelquellen und aus faulenden organischen Substanzen.

10) Ohne Gegenwart von Wasser kann sich kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln; es kann daher keine plutonische Bildung sein.

11) Schwefelwasserstoffgas entwickelt sich, wenn Wasserdämpfe über erhitzte Schwefelmetalle streichen, oder wenn Wasser über Schwefellebern abdestillirt wird, oder wenn schwefelsaure Salze durch organische Substanzen auf nassem Wege zersetzt werden.

12) Durch Fäulnifs organischer Ueberreste in Berührung mit schwefelsauren Salzen erzeugen sich Miasmen.

Digitized by Google

13) Wo Meerwasser mit faulenden Substanzen in Berührung kommt, entwickelt sich ein ungesunder Zustand, die Malaria.

14) Das Meerwasser enthält Schwefelwasserstoffgas.

15) Dieses Schwefelwasserstoffgas schlägt die dem Meere zugeführten Metalle nieder, und auf diese Weise bilden sich Schwefelmetalle in sedimentären Formationen.

16) In Absätzen von Quellen finden sich Kupfer und Arsenik.

17) Auch im krystallinischen Gebirge kann sich Schwefelwasserstoff bilden.

18) Organische Ueberreste mögen manchmal die Ursache von Schwefelwasserstoff-Exhalationen in den Solfataren sein.

19) Mit Schwefelwasserstoffgas entwickeln sich Kohlensäure- und Stickgas, manchmal auch Kohlenwasserstoffgas.

20) Aus den Vulkanen der Aequatorial-Zone *Amerika's* und aus den in der Nachbarschaft entspringenden Quellen entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, neben einer grofsen Menge Wasserdampf und Kohlensäuregas.

21) Reine Schwefelwasserstoffgas-Exhalationen sind nicht bekannt.

22) Schwefelwasserstoffgas mit hoher Temperatur aus Solfataren entweichend, verbrennt zu Schwefligsäuregas, unter Abscheidung von Schwefel.

Digitized by Google

Kap. VI.

Borsäure und borsaure Salze.

In *Toscana*, am *Monte-Cerboli*, zu *Castelnuovo*, *Sasso* u. s. w. entwickeln sich ununterbrochen fort Dämpfe und Gase, Suffioni, die mitten aus kleinen Pfützen flüssige Kegel aufwerfen, und sich darauf in weifslichen Wirbeln in die Luft erheben. Mittelst eines eigenthümlichen Apparats fing Payen*) die Gase zur Untersuchung auf und fand sie zusammengesetzt aus

Kohlensäuregas	57,30
Stickgas	34,81
Sauerstoffgas	6,57
Schwefelsäure	1,32
	100,00

Die condensirbaren Producte oder die von den Dampfströmen fortgerissenen Substanzen sind veränderlich. Sie bestehen gewöhnlich aus Wasser, Thon (?), aus Sulfaten von Kalk, Ammoniak, Thonerde und Eisenoxyd, aus Salzsäure, aus organischen Substanzen von Fischgeruch (odeur de marée), und endlich aus ein wenig oder keiner Borsäure. Ueberall, wo diese Dämpfe enge Spalten oder poröse Körper durchdringen, setzen sie Schwefel ab. Ihre Temperatur ist zwischen 77°,6 und 80° R.

Im Erdboden rund umher, und besonders am Rande von Gruben, Lagunen, um welche jene Dämpfe ausströmen, wittert ein Salz aus, dessen Hauptmasse Borsäure ist, welches aber zugleich Ammoniaksalze enthält, die mit borsaurer und schwefelsaurer Thonerde und mit Eisenoxyd gemengt sind.

Die Borsäure, welche 1777 ein Apotheker, Peter Hoeffer, in den Suffioni entdeckt hatte, ist ein Gegenstand der

*) Annal. de chim. et de phys. S. III. T. V. p. 247.

Digitized by Google

Industrie geworden. Nachdem mehrere vergebliche Versuche zu ihrer Gewinnung gemacht worden, trat 1818 de Larderel an die Spitze dieser Unternehmungen *) und traf Vorrichtungen, die Borsäure-haltigen Wasserdämpfe zu condensiren und durch deren Wärme das Borsäure-haltige Wasser bis zur Krystallisation zu verdunsten. Dieser Industriezweig ist im Jahre 1845 bis zu einer jährlichen Production von 885000 Kilogrammen Borsäure gestiegen, und wird in dem folgenden Jahre 1 Million Kilogr. erreichen.

Diese im Handel vorkommende Säure enthält, nach der Analyse von Wittstein, 76,49 Proc. krystallisirte Borsäure und 23,51 Proc. fremde Bestandtheile: nämlich Sulfate von Ammoniak, Magnesia, Kalkerde, Natron, Kali, Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxydul, ferner salzsaures Ammoniak, Schwefelsäure verbunden mit Borsäure, Kieselsäure und Spuren von organischen Stoffen.

Es ist bekannt, dafs sich die Borsäure leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Destillirt man ihre Lösung, so enthält das condensirte Wasser ein wenig Borsäure. Als ich eine Borsäure-Lösung bei einer Temperatur von 50° R. abdampfte, setzte sich auf dem Papier, womit die Schale bedeckt war, etwas Borsäure ab. Sogar mit den Dämpfen des Alkohols verflüchtigt sie sich, und der überdestillirte Alkohol enthält bedeutend viel Borsäure. Trocknet man die krystallisirte Säure im Wasserbade in der Siedhitze, indem man einen Strom trockner Luft über sie leitet: so sublimirt sich in der Gasleitungsröhre eine geringe Menge Borsäure. Schmilzt man die krystallisirte Säure in einem Platintiegel und stellt auf seine Oeffnung eine kleine Schale mit Wasser: so sublimirt sich daran Borsäure. Leitet man Wassergas über glühende Borsäure: so wird dieselbe von den Wasserdämpfen aufgenommen. Berzelius **) ist der Meinung, dafs sich darauf die Gegenwart der Borsäure in den Wasserdämpfen bei *Sasso* u. s. w. gründe. Für sich in wasserfreier Luft geglüht, ist sie vollkommen feuerbeständig.

Diese Verflüchtigung der Borsäure mit Wasserdämpfen

*) Compt. rend. T. XXIII. No. 7.

**) Lehrbuch der Chem. 5te Aufl. Bd. I. S. 662.

Digitized by

ist die Ursache, dafs man sie nicht erhalten kann, wenn man in sehr weiten und sehr langen Röhren die Dämpfe der Suffioni selbst verdichtet. Sie kann nur gewonnen werden, wenn die Mündungen derselben unmittelbar von der Flüssigkeit der Bassins, Lagunen, bedeckt sind. Oft bemerkt man, dafs ein Theil des Wassers, welches im Moment absorbirt wird, wo man diese Lagunen füllt, mit den Dampfstrahlen wieder fortgeführt wird. *).

Wenn, meint Payen, Meerwasser durch eine Spalte bis zu grofser Tiefe dränge, daselbst auf eine sehr hohe Temperatur gebracht würde und es in den Suffioni einen Ausgang für die Dämpfe fände: so würden sich alle Erscheinungen erklären. Denn wenn der Dampf, gemengt mit fortgeschleu-

---

*) Es gehört zu den Curiositäten, dafs im Jahr 1846 in den Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences à Paris ein Memoir präsentirt wird, worin der Verf., M. de Larderel, in Beziehung auf den Ursprung der Borsäure in den Suffioni Folgendes sagt: „Il pose en fait que l'acide boracique n'est pas apporté *tout formé du sein de la terre* par la vapeur volcanique; il ajoute que ce n'est que par la rencontre de la vapeur et de l'eau que son apparition se manifeste. A l'appui de la première partie de la proposition, il cite des preuves irrécusables. Ainsi, par exemple, la vapeur qui se condense, soit dans les conduits placés sous les appareils évaporatoires, soit en retombant après avoir rencontré un obstacle dans sa marche ascensionnelle, cette vapeur condensée, disons-nous, produit de nombreux filets d'eau.“ Welches sind nun die unverwerflichen Beweise, dafs die Borsäure nicht völlig gebildet aus dem Schoofse der Erde komme? — Weil man nicht ein Atom Borsäure erhält, wenn das Wasser selbst bis zur Trockne abgedampft wird, und weil der benachbarte Boden, welcher in unmittelbarem Contacte mit den Dämpfen ist, oder die schwefligen, ammoniakalischen und alaunhaltigen Producte, die den Boden bedecken, oder die Erden auf dem Grunde einer Lagune nicht eine Spur von Borsäure enthalten.

Es ist auffallend, wie de Larderel so ganz vergessen konnte, dafs die Wasserdämpfe, welche die Borsäure aus dem Schoofse der Erde heraufbringen, sich auch die Freiheit nehmen werden, sie in die Atmosphäre überzuführen. Statt die nahe liegenden Verhältnisse, dafs sich diese Säure gleichwohl in den Lagunen fixirt, aufzusuchen, worauf wir später zurückkommen werden, läfst er sie, wie einen Deum ex machina, bilden.

Digitized by Google

dertem Wasser, über Ablagerungen von Borsäure ginge, würde er diese mit fortreifsen und durch Reaction der organischen Materie auf schwefelsaure Salze im Wasser würden sich Sulfüre bilden, aus denen die Borsäure Schwefelwasserstoff austriebe.

Diese Thatsachen (?), fährt Payen fort, gestatten auch eine mehr chemische Erklärung. Gesetzt nämlich, mit Dumas, eine in sehr grofser Tiefe befindliche Ablagerung von Schwefelbor werde vom Meerwasser erreicht, so würde eine lebhafte Reaction eintreten: es würde Borsäure und Schwefelwasserstoff und eine hohe Temperatur entstehen, welche diese Producte, die aus der Zersetzung von Erd-Chlorüren entspringende Salzsäure und das aus organischen Materien gebildete Ammoniak mit dem Wasser fortführte. Wenn die Reaction wenig entfernt von einer Kalkmasse vor sich ginge, so würde die vom Dampfstrome fortgeführte Borsäure den kohlensauren Kalk zersetzen und die Kohlensäure zu den übrigen Gasen treten. In einer gewissen Entfernung könnte die sublimirte Borsäure Ablagerungen bilden, und je nachdem das Wasser der Lagunen bis zu diesem Puncte herabsänke oder nicht, würde der Strom abermals Borsäure mit fortführen oder nicht.

Die vom Meerwasser gelieferte oder vielmehr von den in Bewegung begriffenen Gasen herbeigerufene Luft dränge in die Spalten des Bodens ein, und bewirkte, in Gegenwart des Schwefelwasserstoffgases, die Bildung der Schwefelsäure. Diese ihrer Seits bildete Sulfate von Kalk, Ammoniak, Thonerde und Eisen, indem sie den Kalk dem Kalksteine, das Ammoniak den Dämpfen, die Thonerde und das Eisen dem Thone entzöge. Die Bildung oder Lösung dieser Salze in den Gewässern, nahe an der Oberfläche des Bodens, erklären die Auflockerung desselben. Der Schwefel und etwas Sauerstoff, welche die verschiedenen, in den Suffioni und den schlammigen Wassern der Lagunen enthaltenen Substanzen begleiten, würden eine Folge des zufälligen Eindringens von Luft sein.

Gegen diese verschiedenen Voraussetzungen sind mehrere Erinnerungen zu machen. Zunächst die Bemerkung, dafs man, wenn bei Erklärung geologischer Erscheinungen chemische Processe in unsern Laboratorien zum Maafsstabe genommen

Digitized by Google

werden, nur solche voraussetzen dürfe, welche Stoffe fordern, die im Mineralreiche wirklich vorkommen. Nie hat man aber noch Borsäure (Sassolin) als ein selbstständiges Fossil in irgend einem Gesteine, sei es ein krystallinisches oder ein sedimentäres, gefunden; sie ist nur als Absatz aus heifsen Quellen oder aus Dampf-Exhalationen bekannt. Aufser dem vorhin beschriebenen Vorkommen findet sie sich nur noch im Haupt-Krater auf der *Liparischen* Insel *Vulcano,* wo sie gleichfalls von siedendheifsen, meist mit Schwefelwasserstoff beladenen Wasserdämpfen, welche aus Spalten hervordringen, auf Schwefel abgesetzt wird *).

Der Schlufs, dafs die Borsäure, als solche, hier oder dort in der Tiefe vorhanden sein müsse, weil sie von Wasserdämpfen abgesetzt wird, scheint uns ein übereilter. Wie ist anzunehmen, dafs eine Säure irgendwo zwischen Gesteinen, welche Salzbasen enthalten, aufgespeichert sein könne? — Zwar ist die Borsäure in gewöhnlicher Temperatur und auf nassem Wege eine der schwächsten Säuren; in der Glühehitze treibt sie aber die flüchtigen Säuren aus. Wenn nun die Wasserdämpfe, mit denen sie auf die Erdoberfläche kommt, darthun, dafs am Orte ihres Ursprungs mindestens Siedhitze herrscht, wenn diese Erscheinungen, wie namentlich auf *Vulcano,* in einem Krater sich zeigen, wo Lavaströme, (von denen der jüngste wahrscheinlich von dem, von Dolomieu erwähnten, letzten Ausbruche, im Jahr 1775, herrührt **)) die hohen Hitzgrade nachweisen, welche sich aus der Tiefe bis zur Oberfläche verbreitet haben: so kann unmöglich eine im freien Zustande vorhandene Borsäure gedacht werden. Die Säure, welche sich in diesem Krater sublimirt, existirt daher ohne Zweifel in der Tiefe an Salzbasen gebunden.

Berücksichtigen wir, dafs Wasserdämpfe aus kohlensauren Alkalien, aus kohlensaurer Strontianerde, welche, wie namentlich die ersteren, in der stärksten Hitze ihre Kohlensäure nicht fahren lassen, diese Säure austreiben: so ist zu vermuthen, dafs solche Dämpfe, besonders wenn sie unter Druck eine die Siedhitze übersteigende Temperatur haben,

*) Hoffmann in Poggend. Annal. Bd. XXVI. S. 61.
**) A. a. O. S. 62.

Digitized by Google

gleichfalls die schwache Borsäure, welche so sehr geneigt ist, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen, wenigstens aus solchen Verbindungen mit Basen austreiben werden, in denen sie nur durch schwache Verwandtschaft gebunden ist.

Verschiedene borsaure Magnesia-Salze sind wirklich von dieser Art. So giebt die dreifache borsaure Magnesia, als festes Salz, schon beim Erhitzen viel Wasser, welches Borsäure mit sich führt. Bei höherer Temperatur schmilzt es zu einer aufgeblähten, blasigen Masse, aus welcher Wasser oder Alkohol Borsäure ausziehen. Aus der borsauren Magnesia, welche erhalten wird, wenn man eine Lösung von Borax mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia vermischt und das Gemisch bis zum Kochen erhitzt, wobei das Salz beim Erkalten bis zu 56° als ein weifser Niederschlag sich ausscheidet, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst, kann durch langes Kochen mit reinem Wasser so viel Borsäure ausgezogen werden, dafs der Rückstand unauflöslich in kaltem Wasser wird und beim Trocknen Kohlensäure anzieht. Auch das Doppelsalz aus borsaurem Natron und borsaurer Magnesia verliert beim Glühen sein Krystallwasser, welches etwas Borsäure mitnimmt. Vielleicht dafs auch die borsaure Kalk-Magnesia (Hydroboracit) mit dem Wasser, welches beim Glühen fortgeht, Borsäure verliert.

Da die Borsäure zu den Oxyden des Eisens im Allgemeinen eine sehr geringe Verwandtschaft äufsert, und aus dem borsauren Eisenoxydul ein grofser Theil der Säure durch Waschen ausgezogen wird: so war nicht zu zweifeln, dafs Wasserdämpfe aus diesem Salze gleichfalls Säure losreifsen würden. Gleichwohl habe ich borsaures Eisenoxydul, durch Fällung aus einer Auflösung von Eisenvitriol mittelst Borax erhalten, in einer Retorte mit Wasser übergossen und letzteres abdestillirt. In dem ersten Destillate war keine Borsäure aufzufinden; als aber das rückständige borsaure Salz trocken geworden war, zeigte das letzte Destillat eine merkliche Menge davon. Lackmuspapier wurde vom Destillate geröthet, und als es nach dem Zusatze einiger Tropfen Natronlauge bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Schwefelsäure und mit Alkohol übergossen wurde, brannte letzterer mit grüner Flamme ab.

Digitized by Google

Als hingegen eine Borax-Auflösung in einer Retorte, beim vollen Sieden, destillirt wurde, zeigte das Destillat auch nicht eine Spur von Borsäure, und auch dann nicht, als der Borax fest geworden war. Es werden daher keineswegs alle borsauren Salze, und wohl am wenigsten die basischen, durch Wasserdämpfe zersetzt.

Diese Beispiele einer Verflüchtigung von Borsäure mit den Dämpfen des Krystallwassers aus borsauren Salzen, welche sich bei weiteren, darauf gerichteten Versuchen wahrscheinlich noch sehr mehren würden, reichen hin, denselben Proceſs in *Toscana* und auf *Vulcano* in der Tiefe zu vermuthen. Gesteine, borsaure Salze enthaltend, sind es ohne Zweifel, welche Wasserdämpfen, womit sie durchzogen werden, Borsäure abtreten, die mit jenen auf die Erdoberfläche kommt. Da diese Säure in den Suffioni nur ein kleiner Bruchtheil vom Wasserdampfe ist, so ist hieraus zu schlieſsen, daſs diese Gesteine sehr arm an borsauren Salzen sein mögen.

Was die von Payen in sehr groſser Tiefe angenommene Ablagerung von Schwefelbor betrifft, so muſs man in der That fragen, ob ihm die Darstellung dieser Verbindung, Erhitzung des Bor bis zum Weiſsglühen in Schwefelgas, gegenwärtig war, als er dieſs niederschrieb. Geht man in den Schlüssen aus den Processen im chemischen Laboratorium auf die im Innern der Erde so weit: so lassen sich zwar die Erscheinungen ziemlich schulgerecht erklären: nur fehlen die Apparate und der unterirdische Chemiker, welcher die künstlichen Processe, die selbst manchmal im Laboratorium miſslingen, in der Tiefe leitet. Uebrigens würde es mit der hohen Temperatur, welche bei der Einwirkung des Meerwassers auf Schwefelbor entstehen, und die Zersetzungs-Producte fortführen soll, nicht weit her sein; denn da die Menge der Borsäure, im Verhältnisse zu den Wasserdämpfen, so sehr gering ist: so könnte auch nur ein sehr geringes Aequivalent von Schwefelbor mit dem Wasser in Berührung kommen, wodurch aber die Temperatur des letzteren vielleicht noch nicht um $\frac{1}{10}$ Grad erhöht werden dürfte. Wozu braucht man jedoch eine durch chemische Reaction hervorgerufene hohe Temperatur, wenn man die Ablagerung des beliebten Schwefelbor in sehr groſser Tiefe annimmt? —

Digitized by Google

Das Schwefelwasserstoffgas in den Dämpfen steht wahrscheinlich nur in einem zufälligen Zusammenhange mit der Borsäure. Die Bedingungen zu seiner Entwicklung, schwefelsaure Salze und eine organische Substanz (S. 655) sind in den Dämpfen vorhanden. Die Dämpfe streichen entweder durch Gesteine, welche mit jenen Salzen und organischen Ueberresten getränkt sind, oder, wenn es Meerwasser ist, welches in den Heerd tritt, so kann dieses die schwefelsauren Salze und die organischen Substanzen liefern. Es mag das eine oder das andere sein, so entstehen, besonders unter Mitwirkung einer hohen Temperatur, Schwefellebern, aus welchen die Dämpfe Schwefelwasserstoffgas entwickeln (S. 654) und fortführen. Die Kohlensäure in den Dämpfen deutet auf diesen Zersetzungsprocefs. Da in ihnen auch Sauerstoffgas, welches die Gewässer, sie mögen vom Meere oder von Quellen herrühren, mit sich führen, vorhanden ist: so kann die Berührung desselben mit dem Schwefelwasserstoff die Bildung der Schwefelsäure in den Dämpfen veranlassen. Der Absatz von Schwefel, wo die Dämpfe enge Spalten oder poröse Körper durchdringen, zeigt übrigens, dafs Schwefelwasserstoffgas bis zu den Mündungen der Suffioni kommt, und nicht während des Aufsteigens zu Schwefelsäure vollständig oxydirt wird.

Wenn das Stickgas in den Dämpfen blofs von atmosphärischer Luft in den Gewässern, und nicht theilweise von gänzlich zersetzten organischen Substanzen herrühren sollte: so deutet das gegen dasselbe in geringeren Verhältnissen, als in der atmosphärischen Luft, oder noch mehr als in Gewässern vorhandene Sauerstoffgas auf einen Oxydationsprocefs in den Dämpfen. Die schwefelsauren Salze werden von ihnen ohne Zweifel nur mechanisch fortgerissen.

Auffallend ist in der im Handel vorkommenden Borsäure der bedeutende Gehalt an schwefelsaurem Ammoniak, von 8,5 Proc., welcher mehr, als die übrigen sieben schwefelsauren Salze zusammen, beträgt. Dafs das Ammoniak von den organischen Substanzen herrührt, kann nicht bezweifelt werden. Seine Bildung kann nur im Heerde, wo die Reaction der verschiedenen Substanzen auf einander stattfindet, gedacht werden. Entwickelt es sich als Carbonat, wie gewöhnlich bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen: so wird es ent-

Digitized by Google

weder durch den vorhandenen Gyps in schwefelsaures Ammoniak zersetzt, während kohlensaurer Kalk zurückbleibt, und von den Dämpfen fortgeführt, oder es folgt diesen als Carbonat und wird erst während des Aufsteigens, durch die sich aus dem Schwefelwasserstoff bildende Schwefelsäure, in schwefelsaures Ammoniak zersetzt. In letzterem Falle würde die Kohlensäure in den Dämpfen vom zersetzten kohlensauren Ammoniak herrühren.

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich, dafs die verschiedenen Processe, welche in der Tiefe, woraus die Suffioni kommen, von statten gehen, noch einige Unsicherheit zurücklassen. Da die Producte derselben veränderlich sind, so werden auch die Processe, je nach verschiedenen Umständen, veränderlich sein. Man kann sie daher nur in allgemeinen Umrissen bezeichnen. Sie sind übrigens von der Art, dafs man keineswegs nöthig hat, zur Gegenwart ungewöhnlicher, oder wenigstens dem Mineralreiche fremder Substanzen und Processe Zuflucht zu nehmen. Jeden Falls gehen sie in einer Tiefe von statten, wo wenigstens Siedhitze herrscht. — Diese Tiefe würde in *Toscana* mindestens 8000 Fufs betragen; sie kann aber noch viel gröfser sein.

Was die Processe unter dem Krater von *Vulcano* betrifft, so mögen sie, nach Hoffmann's Mittheilungen, ziemlich von denselben Bedingungen, wie in *Toscana*, abhängen. Schwefelwasserstoff begleitet auch dort die Borsäure und, wie es scheint, in viel gröfserer Menge als hier, da die Dämpfe aus den mit Schwefelkrusten dick bezogenen Spalten des Bodens hervordringen, und der Schwefel ein Gegenstand der Gewinnung ist. Die Gypsdrusen und Gypsrinden, die Vitriolkrusten und die gesäuerten Thone, welche als Alaunstein benutzt werden, zeigen die theilweise Säuerung des Schwefels *).

Was übrigens mit Schwefelwasserstoff beladene Wasserdämpfe vermögen, beweisen die zahlreichen, bis in das Innerste zersetzten Gesteine, welche dennoch Festigkeit und

*) Die dortige sehr einträgliche Fabrikanlage liefert mit sehr geringer Mühe, aufser Borsäure und Salmiak, täglich ungefähr 1700 Pfund raffinirten Schwefel und etwa 600 Pf. sehr reinen Alaun. Hoffmann a. u. a. O. S. 168.

Digitized by Google

Zusammenhang behalten haben. Die harte, schwarze Obsidianmasse selbst ist in einen schneeweifsen dichten Thonstein verwandelt, in welchem hin und wieder noch einige schwarze, glänzende Körner zerstreut liegen, und auf ihren Klüften hat sich der Schwefel so wunderschön in Trümmern, kleinen Nestern oder Drusenräumen ausgebildet, dafs Hoffmann lebhaft an die mit eben solchen Trümmern durchzogenen Kalksteinstücke aus den Schwefelgruben *Sicilien's* (S. 662) erinnert wurde.

Fehlen auch in der Tiefe, wo sich der Schwefelwasserstoff gar nicht, oder doch nur wenig säuern kann, die zersetzenden Wirkungen der Schwefelsäure gröfstentheils: so dürften doch Borsäure-haltige Fossilien den Wasserdämpfen, besonders wenn sie über den Siedpunct erhitzt sind, nicht widerstehen.

Wenn die Borsäure-Entwicklungen im Krater von *Vulcano* mit vulkanischen Erscheinungen zusammenhängen: so dürfte ein solcher Zusammenhang in *Toscana* nicht so klar vor Augen liegen.

Es ist leicht einzusehen, dafs überall, wo Wasserdämpfe mit zersetzbaren Borsäure-haltigen Gesteinen in Berührung kommen, jene Exhalationen sich wiederholen können. Wo daher Gewässer in solche Tiefen dringen, dafs sie zu Dampf werden, und wo dieser Gesteine von jener Art durchzieht, werden Borsäure-Exhalationen entstehen. Vulkanische Gegenden sind dazu nur defshalb günstig, weil sich durch vulkanische Eruptionen Zerklüftungen bis zu grofser Tiefe bilden, welche den Gewässern das Eindringen bis tief in die erhitzten Regionen des Innern der Erde möglich machen, oder weil, wie im Krater von *Vulcano*, vielleicht schon in mäfsiger Tiefe glühende Ueberreste früherer Lava-Ausbrüche vorhanden sind, welche Borsäure-haltige Fossilien in sich schliefsen.

Die Wasserdämpfe der Lagunen vom *Monte Cerboli* dringen aus Spalten im Kalksteine hervor. Die Fumacchien zur *Possera*, einem von *Castel novo* herabkommenden Nebenflusse der *Cecina*, sind, der Hauptmasse nach, von einem grau-blauen plastischen Thone umgeben. Der Hügel, welcher die Fumacchien von der *Possera* trennt, besteht aus dichtem sehr ver-

Digitized by

wittertem Kalkstein. Auch jenseits dieses Flusses treten die Dampfsäulen mit starkem Zischen aus seiger fallenden Kalkstein-Bänken hervor. Bei der nicht minder grofsen Fumacchie *di Castel novo* ist feinkörniger Sandstein mit mergeligem Bindemittel herrschend, welcher mit starken Lagern von Schiefermergel und Letten wechselt, und wird gegen Osten von Kalkstein bedeckt. Hier liegen die Fumacchien in einer schmalen Reihe hinter einander, wie auf einer Spalte, wohl $\frac{1}{4}$ Meile lang. Hoffmann*), dem wir diese Mittheilungen verdanken, sah von der Höhe herab sehr deutlich, wie diese Fumacchien und die vom *Monte Cerboli* sich nur an verschiedenen Abhängen desselben Berges und wahrscheinlich auf derselben Spalte befinden. Sie liefern in der Borsäure ein und dasselbe Product.

Es sind diefs, bemerkt dieser Naturforscher, die merkwürdigen Vorboten von dem Anfange einer ungeheuern Reihe von vulkanischen Erscheinungen, die sich von hier an ununterbrochen an der ganzen Westküste *Italien's* bis zum *Vesuv* fortsetzen. Selbst auch die Richtung der Gebirgsspalten, aus welchen sie hervortreten, entspricht dieser reihenweisen Anordnung. Noch viele dieser Fumacchien, deren Rauchsäulen man meilenweit aus den Wäldern südwestlich von *Serrazano* u. s. w. sich erheben sieht, kommen dort vor.

Dem gemäfs, was wir vorhin bemerkt haben, glauben wir, dafs die Spalten seiger fallender Kalkstein-Bänke, wenn sie bis zu grofser Tiefe reichen, die einfachste Erklärung darbieten. Rühren die Zerklüftungen von früheren vulkanischen Wirkungen her, so kann man, aber auch nur in dieser Beziehung, jene Dampfentwicklungen für Vorboten der noch jetzigen vulkanischen Erscheinungen von *Unter-Italien* betrachten.

Verschiedene physikalische Verhältnisse der Suffioni, welche wir aus de Larderel's Mittheilungen kennen lernen, sind bemerkenswerth.

Wenn die zur Gewinnung der Borsäure angelegten Lagunen eine zu grofse Tiefe haben, mithin durch die darin stehende Wassersäule die Dämpfe eine zu grofse Pressung erleiden: so suchen die letzteren einen andern Ausweg, wo sie

*) Karsten's und v. Dechen's Archiv, Bd. XIII. S. 19 ff.

Digitized by Google

weniger Widerstand finden. Bisweilen verschwinden sie nach einer Jahre langen regelmäfsigen Entwicklung aus einer Lagune gänzlich und kommen 90 bis 180 Fufs davon entfernt wieder zum Vorschein. Dieser Orts-Veränderungen wegen ist es gefährlich, ohne einen sicheren Führer, die Umgebungen der Lagunen zu betreten. Verlassen die Dämpfe ihre Mündung, so kennt man nicht die Richtung, welche sie nehmen. Finden sie eine feuchte Stelle, so bilden sie daselbst eine neue unterirdische Lagune, deren Gegenwart durch nichts angezeigt wird, welche jedoch sehr nahe unter der Oberfläche sich befindet. Das Gewicht eines Pferdes, eines Menschen veranlafst ein Einsinken in ein schlammiges, über 100° R. heifses Wasser *).

Die Dimensionen der Lagunen sind sehr verschieden. Die weniger bedeutenden haben im Allgemeinen 100 Fufs im Umkreise und 4 Fufs Tiefe. Es giebt aber Lagunen von 500 und selbst von 1000 Fufs Umkreifs und von 15 bis 25 Fufs Tiefe. Die letzteren haben mehrere Dampf-Mündungen, drei, fünf bis fünfzehn. Bei einer Tiefe von 25 Fufs werden die Dämpfe in den Spalten eine Temperatur von nahe 100° R. haben, und sie kommen mithin aus einer Region, wo gleichfalls mindestens eine solche Temperatur herrscht.

Nachdem die Lagunen durch eine Mauer gefafst und für die technischen Zwecke eingerichtet worden, leitet man das

---

*) Der Verf. sagt an zwei Stellen seiner Abhandlung: la température dépasse 100 degrés Réaumur; man mufs aber einen Irrthum vermuthen. Wasserdämpfe von 97° R. Temperatur haben schon die doppelte Expansivkraft des unter dem gewöhnlichen Luftdrucke sich bildenden Dampfes. Sollen daher die in den Spalten des Kalksteins u. s. w. aufsteigenden Wasserdämpfe eine Temperatur über 100° R. erreichen: so müssen sie unter einem Drucke von mehr, als 2 Atmosphären stehen, sei es, dafs die Wassersäule in einer Lagune über 32 Fufs tief, oder dafs die Spalte durch eine Thonschicht von mehr als 12 Fufs Dicke abgesperrt ist. Das Wasser auf der Oberfläche der Lagune, wo de Larderel die Temperatur-Bestimmung gemacht haben wird, kann aber, da es unter dem einfachen Luftdrucke steht, 80° R. nicht übersteigen. — Sollten etwa bei jener Angabe die Reaumurschen Grade mit Centesimal-Graden verwechselt worden sein? —

Digitized by Google

Wasser einer Quelle oder eines Baches hinein, bis sie sich gefüllt haben. De Larderel bemerkt, dafs dieses Wasser defshalb nicht durch die Spalten, woraus die Dämpfe kommen, in das Innere dringe, weil die letzteren nicht vertical aufsteigen, sondern aus gekrümmten 3 bis 5 Centimeter weiten, Canälen, quer durch Blöcke streichen, welche sich aus Gyps, Schwefel, und Alaun gebildet haben. Dafs diefs aber nicht der einzige Grund ist, warum das Wasser der Lagunen nicht in das Innere dringt, sondern dafs es hauptsächlich durch die Spannung der Dämpfe zurückgehalten wird, versteht sich von selbst.

Das Wasser der Lagunen, in unmittelbarem Contacte mit den Dämpfen, kommt nach und nach zum Sieden. Dieses Sieden bemerkt man an der Stelle, wo die Dämpfe aus dem Innern aufsteigen, und das Aufwallen der Flüssigkeit hängt von der stärkeren oder schwächeren Heftigkeit und Kraft der Dämpfe ab.

Betrachten wir die Verhältnisse des Abdampfens etwas näher, so begreift man die Möglichkeit, wie sich die Borsäure, ungeachtet von ihr durch die Dämpfe gewifs ein Theil fortgeführt wird, dennoch in dem zurückbleibenden Wasser anhäufen könne; denn dafs beim Abdampfen diese Säure fortgerissen wird, zeigen die oben angeführten Erfahrungen, namentlich meine Beobachtung, dafs sie sich selbst bei einer Temperatur von ungefähr 50° R. verflüchtigt. In jedem Falle ist die Temperatur der Dämpfe bei ihrem Eintreten in das Wasser der Lagunen über 80°, weil sie sonst den Druck der Wassersäule nicht überwinden könnten. Je höher aber diese Temperatur ist, desto mehr Borsäure werden die Dämpfe mit sich führen. Das Abdampfen in den Lagunen kann indefs höchstens nur bei einer Temperatur von 80° R. von statten gehen; die Dämpfe also, welche hier aufsteigen, können höchstens nur diese Temperatur haben, und werden mithin weniger Borsäure fortführen, als die heifsen Dämpfe den Lagunen zuführen. Payen giebt die Temperatur der Dämpfe zwischen 77°,6 und 80° an. Wenn er, wie nicht anders zu vermuthen ist, diese Temperatur in den von den Lagunen aufsteigenden Dämpfen gemessen hat: so zeigt diefs, dafs das Abdampfen in denselben zum Theil sogar noch unter der Siedhitze erfolgt, und

Digitized by Google

um so mehr wird daher von der durch die heifseren Dämpfe zugeführten Borsäure zurückbleiben. Je verdünnter endlich die Auflösung ist, desto weniger scheint, unter übrigens gleichen Umständen, von der Borsäure fortgeführt zu werden. Anders wüfsten wir wenigstens nicht zu erklären, woher es kommt, dafs sich das Wasser in den Lagunen nur bis zu 1, $1\frac{1}{2}$ selten bis zu 2 Proc. Borsäure, innerhalb 24 Stunden, concentrirt, weshalb auch die Lagunen stets jeden Tag entleert werden. Wiederholte Erfahrungen haben gezeigt, dafs ein längeres Verweilen des Wassers in den Lagunen die Menge der Borsäure nicht vermehrt. Die ganze Menge der von unten durch die Dämpfe zugeführten Borsäure mufs also, bei gröfserer Concentration, mit den Dämpfen aus den Lagunen fortgeführt werden. Damit ist jedoch nicht im Widerspruche, dafs die Flüssigkeit aus den Lagunen durch weiteres Abdampfen in Abdampfgefäfsen bis zum Krystallisationspuncte concentrirt werden kann; denn diese Concentration geht mittelst der Dämpfe aus den Suffioni langsam (concentration lente, mais incessante) von statten. Da übrigens eine bei 8° R. gesättigte Auflösung der Borsäure nur 3 Proc. enthält, so ist keine grofse Menge Wassers durch Verdampfen mehr fortzutreiben *).

Wir kommen nun zur Betrachtung der Fossilien, welche Borsäure enthalten.

Fossilien	Vorkommen	nach Proc.	
Turmalin	eingewachsen in verschiedenen krystallinischen Gebirgsarten, vorzugsweise im Granit	2 bis 11,8 Borsäure	Lampadius u. Vogel.

*) Wenn es nach obigen Bemerkungen nicht zweifelhaft sein kann, dafs in Larderels Fabrik-Anlagen bedeutende Quantitäten Borsäure durch Verflüchtigung verloren gehen müssen: so liegt der Gedanke nahe, diesen Verlust dadurch zu vermindern, dafs zum Wasser der Lagunen Natron gesetzt und durch Bildung von Borax die Verflüchtigung der Borsäure verhindert wird. In *Frankreich* und zu *Liverpool* fabricirt man Borax aus der in *Toscana* gewonnenen Borsäure. Möchte es daher nicht vortheilhafter sein, sogleich in den Lagunen diese Verbindung darzustellen? —

Digitized by

Fossilien	Vorkommen	nach Proc.	
Axinit	auf Klüften und Gängen in Diorit und anderen krystallinischen Gesteinen, in Drusen auf Kalkspath, auf Erzgängen mit Kalkspath und Eisenkies und in Blasenräumen von Mandelsteinen	2—6 Bors.	Vogel.
Datolith borsaure Kalkerde mit kieselsaurer Kalkerde	auf kleinen Gängen und Klüften im Diorit in Blasenräumen von Mandelsteinen; auf Kalkspathgängen und auf Magneteisen-Lagerstätten	21,5 mit 5,5 Wasser	Klaproth.
Botryolith	auf Magneteisen-Lagerstätten	20 mit 10,5 Wasser	Rammelsberg.
Borax, Tinkal, borsaures Natron	auf dem Grunde und am Ufer des Sees *Mapin monta-lei* in *Tibet*	37 mit 47 Wasser	Klaproth.
Boracit, borsaure Magnesia	eingewachsen in körnigem Gyps und Anhydrit	69 Bors.	Westrumb.
Hydroboracit, borsaures Doppelsalz aus Kalk und Magnesia.	im *Kaukasus*; genauer Fundort unbekannt .	50 mit 26 Wasser	Hefs.

Digitized by Google

Ein ungewöhnliches Vorkommen des Boracits nimmt unsere Aufmerksamkeit in Anspruch. Beim Aufräumen des *Stafsfurter* Bohrloches (S. 177) kam Boracit zu Tage, welcher, da er ganz rein und frei von allen Anwüchsen ist und gewifs nicht selten vorkommt, nicht eingesprengt sein kann in einer Gebirgsart. Er hat das Ansehen einer wirklich durchbohrten Schicht; in welcher Bohrlochs-Teufe aber dieselbe anzutreffen sein wird, ist schwerlich zu ermitteln. Seine äufsere Aehnlichkeit mit Kalkstein ist so grofs, dafs es wohl möglich wäre, ihn als derben Boracit und als eine eigene Gebirgsart auch in anderen Steinsalzgebirgen aufzufinden, indem er bisher verkannt worden sein könnte *).

Betrachten wir das Vorkommen der vorstehenden bis jetzt bekannt gewordenen Borsäure-haltigen Fossilien: so können wir nur die Turmaline für primäre Bildungen halten; denn nur diese Fossilien finden sich als ursprüngliche Gemengtheile krystallinischer Gebirgsarten. Alle übrigen Borsäure-haltigen Fossilien, welche theils auf Klüften, theils auf Gängen, theils in Blasenräumen, theils in sedimentären Formationen oder als Absätze aus Seen sich finden, können blofs secundäre Bildungen sein.

Möchte man dem zu Folge geneigt sein, die Turmaline für die ursprüngliche Vorrathskammer der Borsäure zu halten, aus welcher die secundären Borsäure-haltigen Fossilien abstammen: so dürfen wir doch nicht übersehen, dafs man auch in anderen primären Fossilien krystallinischer Gesteine, Borsäure, wenn auch nur Spuren davon, gefunden hat. So zeigen sich Reactionen dieser Säure im Glimmer (silberfarbigen, *sibirischen*, von *Fahlun*, von *Utön* und von *Rozena*), im Lepidolith und im Pinit von *Penig* (nach C. Gmelin) ferner in manchen Varietäten des Feldspaths und des Vesuvians (nach Turner). Bei der Zersetzung dieser Fossilien werden demnach gleichfalls, wenn auch nur Spuren von Borsäure, frei.

In den verschiedenen Turmalinen finden wir aufser der

*) Nach gefälliger Mittheilung v. Dechen's aus einem Schreiben von C. J. B. Karsten vom 11. Nov. 1846. Nach einer von letzterem vorgenommenen Analyse ist dieser Boracit, wie der *Lüneburger*, zusammengesetzt.

Digitized by Google

nie fehlenden Borsäure und Kieselsäure, die Basen: Thonerde, Eisen- und Manganoxydul, Magnesia, Kalkerde, Kali, Natron und Lithion. Unter diesen Basen ist die Thonerde die vorwaltende und, nächst ihr, tritt in den schwarzen Turmalinen das Eisenoxydul sehr hervor. Die Kalkerde ist ein sehr untergeordneter Bestandtheil, der meist ganz fehlt. Mehr constant tritt die Magnesia auf, welche im schwarzen Turmalin von *Käringbricka* bis auf 11 Proc. steigt. Die drei Alkalien wechseln mit einander; meist kommen aber zwei von ihnen gleichzeitig vor.

Die Zusammensetzung der Turmaline ist so veränderlich, dafs es bis jetzt noch nicht gelungen ist, sie unter eine gemeinschaftliche Formel zu bringen. Mit welcher Base oder mit welchen Basen die Borsäure verbunden zu denken sei, ist daher unbestimmt.

Die Borsäure theilt die Eigenschaft mit allen Oxyden, welche schwache Säuren oder schwache Basen sind, und defshalb bald als jene, bald als diese in ihren Verbindungen auftreten. Im Borax, Boracit und Hydroboracit, wo sie mit starken Basen verbunden ist, spielt sie bestimmt die Rolle einer Säure. In dem künstlichen Salze, *Tartarus boraxatus*, ist sie ohne Zweifel als Basis mit Weinsäure verbunden. Eben so wirkt sie, nach Berzelius, ganz wie eine Basis, wenn sie mit einer neutralen Auflösung von Fluorammonium (flufssaurem Ammoniak) vermischt wird; denn sie treibt Ammoniak aus.

Diese Verhältnisse bestimmten Rammelsberg *), den Datolith und Botryolith nicht als Doppelsalze mit zwei Säuren, sondern als Silicate, worin Kalkerde und Borsäure Basen sind, und ebenso im Axinit diese Säure mit Kieselsäure verbunden **) zu betrachten. Der Kieselsäure gegenüber würde demnach die Borsäure als Basis auftreten. Da beide Säuren hinsichtlich ihrer schwach sauren Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und der Aehnlichkeit der Fluorverbindungen ihrer Radicale grofse Aehnlichkeit mit einander haben: so könnte man, meint Rammelsberg, beide als isomorph betrachten,

*) Poggend. Annal. Bd. XXXXVII. S. 176.

**) Ebend. Bd. L. S. 375.

Digitized by Google

obgleich kein Factum bekannt ist, welches Uebereinstimmung in der Krystallform bei einem borsauren und einem kieselsauren Salze derselben Basis zeigt.

Die Annahme der Existenz einer kieselsauren Borsäure in Fossilien würde völlig begründet erscheinen, wenn es gelänge, auf künstlichem Wege eine solche Verbindung zu Stande zu bringen. So führt aber Rammelsberg selbst an, dafs beim Zusammenschmelzen der Borsäuse mit Kieselsäure, und bei nachheriger Behandlung mit Wasser nur ein Theil der letzteren mit der ersteren sich auflöst. Ich habe gefunden, dafs sich auch dann nur eine sehr geringe Menge Kieselsäure in einer wässrigen Lösung von Borsäure auflöst, wenn jene in ihrer auflöslichen Modification, als Gallerte, in die letztere eingetragen, und die Auflösung durch Siedhitze unterstützt wird. Die Borsäure nahm nur 0,3 Procent Kieselsäure auf. Wenn nun weder in der Schmelzhitze noch auf nassem Wege eine eigentliche chemische Verbindung der Kieselsäure mit der Borsäure zu Stande gebracht werden kann: so hat es wenig Wahrscheinlichkeit, dafs in Borsäure-haltigen Fossilien eine kieselsaure Borsäure existire.

Wir haben diese theoretischen Verhältnisse berührt, weil die Zersetzung der Turmaline und die Ausscheidung der Borsäure, je nachdem dieselbe als Basis oder als Säure darin vorhanden wäre, auf verschiedene Weise erfolgen würde. Ist diese Säure, wie kaum zu bezweifeln, ein elektronegativer Bestandtheil in den Borsäure-haltigen Fossilien: so kann sie nur in Verbindung mit einer Basis aus der Mischung treten.

In den Turmalinen tritt, wenn wir sie mit anderen zusammengesetzten Silicaten vergleichen, die Kieselsäure (33—42 Procent) gegen die Basen sehr zurück. Auch dieser Umstand läfst vermuthen, dafs die Borsäure nicht die Rolle einer Basis, sondern einer Säure in den Turmalinen spielen werde; denn da die Basen in denselben auf einer niederen Sättigungsstufe, wie in anderen Fossilien, sich befinden: so ist es nicht wahrscheinlich, dafs auch die Borsäure noch einen Theil der Kieselsäure in Anspruch nehmen könne. Gerade mit den Basen, welche sich im Turmalin finden (Natron, Magnesia) kommt die Borsäure in secundären Verbindungen vor. Meistens sind diese Basen in gröfserer Menge vorhanden, als

Digitized by

zur Sättigung der Borsäure erforderlich ist, selbst wenn die Verluste, welche sich bei der Analyse dieser Turmaline ergeben haben, von entgangener Borsäure herrühren sollten.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Pseudomorphosen nach Formen von Turmalin mit der Zusammensetzung dieses Fossils: so kann man daraus auf die Art der Zersetzung der Turmaline schliefsen. Dahin gehört die nicht seltene Umwandlung des Turmalins, namentlich des schwarzen, in Glimmer, die unvollkommenen Afterkrystalle von Chlorit in der Form von Turmalin und die Umwandlung desselben in Speckstein. Da Chlorit und Speckstein weder Borsäure noch Alkalien enthalten, so müssen sich die beiden letzteren bei der Umwandlung des Turmalins ausgeschieden haben und es ist daher mit gutem Grunde zu vermuthen, dafs beide in Verbindung, als borsaure Alkalien, aus der Mischung getreten seien. Bei der Umwandlung der Natronturmaline in Glimmer hat sich gleichfalls borsaures Natron ausgeschieden; denn von der Borsäure finden sich nur ausnahmsweise Spuren im Glimmer, und eben so ist Natron in demselben, gegen die beiden anderen Alkalien, entweder ein sehr zurückgedrängter oder ganz fehlender Bestandtheil.

Hermann *) fand, dafs alle Turmaline (er untersuchte jedoch meist nur *russische*) etwas (1,6—2,5 Proc.) Kohlensäure enthalten, welche, nach ihm, einen Theil Borsäure ersetzen soll. Wir können diese Kohlensäure nur als ein Zeichen einer schon begonnenen Zersetzung, mithin nicht als einen wesentlichen Bestandtheil betrachten. Warum sollten nicht Turmaline, die, wie andere zusammengesetzte Silicate, Basen enthalten, welche mit Kohlensäure leicht Verbindungen eingehen, wie diese Silicate, durch ein so allgemeines Agens, wie Kohlensäure, unter günstigen Umständen zersetzt werden können? — Bei einer solchen vorausgesetzten Zersetzung würde aber die Borsäure, mit dieser oder jener Basis verbunden, durch Gewässer fortgeführt und Veranlassung zur Bildung secundärer Borsäure-halliger Fossilien gegeben werden. Hierbei ist es ganz einerlei, ob die Borsäure mit einem Alkali, Natron, oder mit einer Erde, Magnesia, verbunden ist;

*) Journ. für pract. Chemie. Bd. XXXV. S. 232.

Digitized by Google

denn es scheint kein borsaures Salz, oder doch nur sehr wenige zu geben, die im Wasser vollkommen unlöslich sind*). Dadurch wird aber die Fortführung der borsauren Salze, wenn sich Turmaline in Glimmer, Chlorit oder Speckstein umwandeln, oder gänzlich zersetzt werden, sehr erleichtert.

Auffallend ist das so häufige Vorkommen des Axinits und Datoliths auf Klüften und Gängen im Diorit. Welches Borsäurehaltiges Fossil ist wohl in diesem krystallinischen Gesteine zu vermuthen, von welchem jene Fossilien abstammen könnten, da, unseres Wissens, Turmalin noch nie im Diorit gefunden worden ist? — Bemerkenswerth ist, dafs der Axinit ziemlich häufig vom Chlorit begleitet und umhüllt wird, auch in Gesellschaft von Turmalin vorkommt. Man möchte daraus schliefsen, dafs der Chlorit, sofern er vom Turmalin abstammen sollte, die Borsäure geliefert habe.

Berücksichtigt man das im Allgemeinen sparsame Vorkommen der secundären Borsäure-haltigen Fossilien, berücksichtigt man dagegen die ziemliche Verbreitung der Turmaline, welche schliefsen läfst, dafs während der sedimentären Periode nicht unbedeutende Quantitäten dieser Fossilien zersetzt worden sind: so steht jenes sparsame Vorkommen mit diesem häufigen nicht im Verhältnisse. Je löslicher eine Mineralsubstanz ist, desto mehr mufs sie sich in der grofsen Wassersammlung auf der Erde, im Meere, finden. Da nun alle borsauren Salze mehr oder weniger löslich sind, so ist gewifs ein grofser Theil derselben dem Meere zugeführt worden. Zwar hat man bis jetzt noch kein borsaures Salz in ihm gefunden; aber wohl nur defshalb nicht, weil man noch nicht darnach gesucht hat. In Ermanglung solcher directer Analysen liefert das Vorkommen irgend eines Salzes in einer Formation, welche unzweifelhaft ein Absatz aus dem Meere ist, einen eben so gültigen Beweis von der Gegenwart desselben, wenigstens im ehemaligen Meere, wie directe Analysen **).

---

*) H. Rose in Poggend. Annal. XIX. S. 153.

**) Hätte man im Meere noch nicht Fluor aufgefunden (S. 493): so würden wir dennoch aus der allgemeinen Verbreitung dieser Substanz im Mineralreiche auf seine dortige Anwesenheit ebenso schliefsen, wie wir aus der, wenn vielleicht auch sparsameren

Digitized by Google

Das Vorkommen des Boracits im Gypse und mit Steinsalz, so wie im Steinsalzgebirge, läfst aber keine andere Erklärung, als seinen Ursprung aus dem Meere zu.

Sollte dem Meerwasser nicht schon eine borsaure Magnesia zugeführt worden sein: so wäre denkbar, dafs sich eine solche Verbindung aus den Magnesiasalzen des Meeres und aus einem borsauren Alkali, etwa Borax, gebildet hätte, obwohl man eine Sättigungsstufe, wie im Boracit, auf diese Weise noch nicht künstlich dargestellt hat, ja nicht einmal aufgelöste Magnesiasalze in gewöhnlicher Temperatur von einer Auflösung von Borax gefällt werden. Die Anwesenheit verschiedener Salze im Meere, und andere unbekannte Umstände, können indefs eine solche Bildung in ihm herbeigeführt haben. In Beziehung auf das Vorkommen des Boracits zu *Stafsfurth* ist die bedeutende Menge Chlormagnesium in der dortigen Bohrlochssoole (S. 178) bemerkenswerth.

Magnesiasilicat scheint sich gegen eine Auflösung von Borax, wie die übrigen Magnesiasalze zu verhalten. Als nämlich eine Borax-Auflösung mit jenem Silicate 24 Stunden lang in Berührung blieb, und hierauf abfiltrirt wurde, zeigte phosphorsaures Ammoniak in dem Filtrat die Gegenwart von Magnesia, wahrscheinlich als lösliches borsaures Salz, an *). Der unzersetzte Rückstand enthielt aber, nach dem Auswaschen, keine Spur von Borsäure.

Welche Borsäure-haltigen Fossilien mögen es wohl sein, von welchen die Borsäure-Exhalationen in *Toscana* und auf

---

Verbreitung der Borsäure im Mineralreiche auf die Gegenwart borsaurer Salze im Meere zu schliefsen uns erlauben. Borsaure Salze können dem Chemiker leicht entgehen, wenn seine Aufmerksamkeit nicht darauf gerichtet ist. Geringe Quantitäten derselben werden bekanntlich nur aus ihrer Eigenschaft, die Weingeist-Flamme grün zu färben, erkannt. Unseres Wissens hat man aber noch nicht den Salzrückstand, nach dem Abdampfen des Meerwassers, dieser Prüfung unterworfen. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs eine solche Prüfung ein positives Resultat geben werde und daher zu wünschen, dafs sie von Chemikern an den Seeküsten vorgenommen werden möchte.

*) Wir werden indefs später sehen, dafs Magnesiasilicat nicht so unlöslich ist, dafs nicht phosphorsaures Ammoniak reagirt.

Digitized by Google

Vulcano herrühren? — Sind es primäre, wie Turmaline, oder secundäre?

In *Toscana* kommen diese Exhalationen aus Kalkstein oder Sandstein. Sollten die Borsäure-haltigen Fossilien in diesen sedimentären Formationen sich befinden, so könnte man an Boracit denken, da dieses Fossil im Gyps und wahrscheinlich auch als Lager im Steinsalzgebirge vorkommt. Gegen die Annahme, dafs ein ähnliches Lager auch im dortigen Kalke vorhanden sein könnte, ist daher nichts zu erinnern. Da überdiefs verschiedene borsaure Magnesiasalze, beim Erhitzen, mit ihrem Krystallwasser Borsäure entweichen lassen: so könnte auch der wasserfreie Boracit an Wasserdämpfe, besonders in Begleitung von Kohlensäure (wie in den Suffioni) welche durch ihre Verwandtschaft zur Magnesia die Zersetzung begünstigen würde, Borsäure abtreten.

Sollten unter den sedimentären Formationen, aus welchen die Suffioni kommen, krystallinische Gesteine, welche Turmaline enthielten, vorhanden sein: so würden diese Fossilien, wie kaum zu zweifeln ist, von Wasserdämpfen, unterstützt durch Kohlensäure, besonders da jene eine, die Siedhitze übersteigende Temperatur haben, gleichfalls zersetzt und Borsäure fortgeführt werden. Sollte diese Säure im Turmalin etwa an Eisenoxydul gebunden sein, so würde die oben bemerkte Zersetzung des borsauren Eisenoxyduls durch Wasserdämpfe für jene Annahme sprechen. Vielleicht dafs auf *Vulcano* solche Verhältnisse statt finden.

Es ist kaum zu vermuthen, dafs die Borsäure-Exhalationen blofs auf die bis jetzt bekannt gewordenen Erscheinungen in *Toscana* und auf *Vulcano* sich beschränken sollten. Sie finden gewifs überall statt, wo siedendheifse Wasserdämpfe Gebirgsarten durchziehen, welche Borsäure-haltige Fossilien in sich schliefsen. Da jedoch **siedendheifse** Dämpfe nur vulkanischen Gegenden eigen sind: so mögen Borsäure-Exhalationen ebenfalls nur dort zu finden sein. Unter den vorausgesetzten Bedingungen kann diese Säure bei vulkanischen Eruptionen, wo ungeheure Quantitäten Wasserdämpfe aus den Kratern entweichen, massenweise in die Atmosphäre übergeführt und durch Regen auf die Erdoberfläche zurückgeführt werden.

Digitized by Google

Resultate der Untersuchungen über Vorkommen und Bildung der Borsäure-Exhalationen und der borsauren Salze.

1) Die Borsäure in den Suffioni von *Toscana* und auf *Vulcano* rührt von Zersetzung borsaurer Salze in der Tiefe durch Wasserdämpfe her.

2) Nicht blofs die freie Borsäure verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen, sondern auch die gebundene.

3) Die Gegenwart freier Borsäure in der Tiefe, aus welcher die Suffioni kommen, ist sehr unwahrscheinlich.

4) Das Schwefelwasserstoffgas in den Dämpfen der Suffioni steht wahrscheinlich nur in einem zufälligen Zusammenhange mit der Borsäure.

5) Das Ammoniak in denselben rührt ohne Zweifel von Zersetzung organischer Ueberreste her.

6) Dämpfe mit Borsäure sind nicht nothwendig an vulkanische Wirkungen geknüpft: letztere kann blofs aus sedimentärem Gebirge abstammen.

7) Die Dämpfe der Suffioni strömen mit Pressung, und haben daher eine, den Siedepunct übersteigende Temperatur.

8) Die Turmaline, in welchen die Borsäure nie fehlt, scheinen die hauptsächlichen primären, Borsäure-haltigen Fossilien zu sein.

9) Die Borsäure scheint in den Fossilien nicht die Rolle einer Salzbasis zu spielen.

10) Bei der Umwandlung des Turmalin in Chlorit und Speckstein geht die Borsäure wahrscheinlich in Verbindung mit Basen fort.

11) Das Meerwasser wird borsaure Salze enthalten, weil solche in sedimentären Formationen sich finden.

Digitized by Google

Kap. VII.

Phosphorsaure Salze.

Wir stellen in Nachfolgendem diejenigen im Mineralreiche vorkommenden phosphorsauren Salze zusammen, deren Basen Erden sind *). Die phosphorsauren Metalloxyde werden wir im zweiten Bande, im Kapitel von der Bildung der Erze, abhandeln.

Fossilien	Vorkommen	nach Proc.
Apatit. Basisch phosphorsaure Kalkerde	Das Vorkommen der Chlor- und Fluor-haltigen Apatite ist bereits S. 467 und S. 480 angeführt worden. Ueberhaupt findet sich dieses Fossil eingewachsen im Granit, im Hornblendegestein, im körnigen Kalk, im Glimmer-, Talk-, Chlorit- und Kohlenschiefer, im Dolerit, im Nephelinfels, im Basalt, im glasigen Feldspathgesteine und in Lava. Ferner auf Erzgängen im Granit, im Diorit, im Gneifs, im Thonschiefer und auf Magneteisen-Lagerstätten u. s. w.	41,5 Phosphorsäure.

*) Die Litteratur findet sich in Rammelsberg's Handwörterbuch.

Digitized by Google

Fossilien	Vorkommen	nach Procenten.	
Yttererde, phosphorsaure, mit Spuren von Fluor	In einem Gange von grobkörnigem Granit .	33,5 Phosphors.	Berzelius
Amblygonit. Phosphorsaures Thonerde-Lithion (Natron) mit Fluoraluminium-Lithium (-Natrium)	Im Granit zu *Chursdorf* in *Sachsen.*	48 Phosphors.	Rammelsb.
Monazit. Wahrscheinlich ein Phosphat von Ceroxyd, Lanthanoxyd u. s. w.	Eingewachsen in einem granitartigen Gesteine	28,5 Phosphors.	Kersten. Hermann*).
Monazitoit in der Nähe von jenem		etwas weniger Phorphorsäure, als der vorige.	Hermann**).
Edwardsit	Im Gneifs, eingewachsen im Bucholzit . .	26,7 Phosphors.	Shepherd.
Wavellit und Kakoxen, Phosphorsaure Thonerde mit Fluoraluminium	Siehe S. 481.	35,1 Phosphors. 26,6 Wasser.	Fuchs

*) Letzterer hat die von ersterem angegebene Thorerde nicht finden können.

**) L'Institut 1846. No. 673.

Digitized by Google

Fossilien	Vorkommen	nach Procenten	
Kalait, eine Verbindung von Wavellit und Gibbsit *)	Auf Klüften im Kieselschiefer	29 Phosphors. 29 Wasser	John. Zellner. Hermann.
Phosphorsaure Thonerde	Insel *Bourbon*	30,5 Phorphors. 20 Wasser	Vauquelin.
Wagnerit. Phosphorsaure Magnesia mit Fluormagnesium	Siehe S. 481. Begleitet von Kalkspath und Bitterspath . .	40,6 Phosphors.	Fuchs u. Rammelsb.
Lazulith (Blauspath) Phosphorsaure Thonerde mit Phosphaten v. Magnesia, Eisenoxydul und Kalk	In Klüften von Thonschiefer	45 Phosphors. 6 Wasser	Rammelsb.
Talkapatit. Phosphorsaurer Kalk mit phosphorsaurer Magnesia und mit Chlor, Fluor und Schwefelsäure	Im *Schischim*schen Gebirge im *Ural*	39 Phosphors.	Hermann.
Sordawalith	Die Art des Vorkommens ist nicht genau bekannt . . .	2,7 Phosphors.	Nordenskiöld.

*) Hierher gehören auch Peganit und Fischerit, welche, wie der Kalait, verschiedene Hydrate desselben Thonerdephosphats sind.

Digitized by Google

Fossilien	Vorkommen	nach Procenten.
Dihydrit. Wasserhaltiger phosphorsaurer Kalk	Am *Ural*	Hermann *).

Fownes **) davon ausgehend, dafs fast alle Gesteine durch ihre Verwitterung einen Boden liefern, der Pflanzen mehr oder weniger ernähren kann, und mithin Phosphorsäure, welche eine so wichtige Rolle in der Vegetation spielt, enthalten müsse, prüfte verschiedene krystallinische und vulkanische Gesteine auf diese Säure. Er dachte, dafs die Phosphorsäure, wenn sie vorhanden, mit Thonerde verbunden sein würde, und da diese Verbindung in verdünnten Säuren löslich ist, während die Silicate ihnen gröfstentheils widerstehen: so hoffte er dadurch die phosphorsaure Thonerde zu extrahiren.

Er prüfte: 1) Porcellanerde von *Dartmoor*, herrührend von der Verwitterung von Feldspath im Granit dieser Gegend, 2) graue blasige Lava vom *Rhein* (ohne Zweifel von *Niedermendig*), 3) Trachyt vom *Drachenfels*, 4) dunkelrothe blasige Lava vom *Vesuv*, 5) Basalt von *Cavedale* in *Derbyshire*, 6) Basalt aus der Nachbarschaft von *Dudley*, 7) alte porphyrische Lava, viele Hornblendekrystalle enthaltend, vom *Vesuv*, 8) vulkanischen Tuff vom *Vesuv*. No. 1 bis 4 gaben unzweideutige Reactionen auf Phosphorsäure, No. 5 und 6 geringere, jedoch unzweifelhafte Reactionen, in der alten Lava (No. 7) waren sie geringer, als in der neuern, No. 8 enthielt eine merkliche Menge dieser Säure.

Kersten ***) wiederholte die Versuche von Fownes und prüfte folgende Gesteine auf Phosphorsäure: 1) Porcellanerde von *Aue* in *Sachsen*, 2) von *Bayonne*, 3) graue blasige Lava von *Niedermendig*, 4) Trachyt vom *Drachenfels*, 5) Basalt vom *Meifsner* in *Hessen*, 6) Trafs vom *Vesuv*. In allen diesen Gesteinen wurde auch nicht eine Spur von Phos-

*) L'Institut 1846. No. 673.

**) On the existence of phosphoric acid in rocks of igneous origin, in Edinb. new philos. Journ. July to October 1844. p. 294 etc.

***) Journ. f. pract. Chem. Bd. XXXIV. S. 366.

Digitized by Google

phorsäure gefunden. Kersten hält daher dafür, dafs die Beobachtungen von Fownes auf einem Irrthume beruhen *).

Elsner **) fand gleichfalls keine Phosphorsäure im Trafs vom *Laacher-See*, in einer Lava vom *Vesuv* und in einem Basalte aus *Siegen*.

Bergemann ***) fand dagegen in der Lava von *Niedermendig* 1,8 Proc. Phosphorsäure. Nach ihm ist diese Säure in Verbindung mit Kalk, als Apatit, vorhanden; obgleich die quantitative Analyse nur Spuren von Chlor, aber kein Fluor nachgewiesen hat. Die Menge des Apatits würde, ohne Berücksichtigung des Chlors, 3,95 Proc. betragen. Dieses Fossil ist nicht durch die ganze Masse der Lava gleichförmig verbreitet; an einzelnen Stellen fehlt es ganz, während es an anderen, wo das Auge es nicht unterscheiden kann, in grofser Menge vorkommt. Für die ungleichförmige Verbreitung desselben sprechen, meint Bergemann, Kersten's Untersuchungen, wonach keine Phosphorsäure vorhanden sein soll.

Hiermit ist die Gegenwart des Apatits in jener Lava entschieden †), welches um so weniger befremden kann, da

---

*) In der grauen blasigen Lava von *Niedermendig* fand Kersten eine nicht ganz unbedeutende Menge von Chlor, und durch Auskochen derselben im gepulverten Zustande mit Wasser, und durch Abdampfen der Flüssigkeit erhielt er kleine Mengen von Kochsalz. Zugleich mit diesem wird ein brauner organischer Stoff ausgezogen, wodurch das Wasser beim Abdampfen bräunlich gefärbt wird und welcher beim Glühen verkohlt. Auch Elsner (a. a. O.) fand in der Lava vom *Vesuv* eine merkbare Menge Chlor. Dieses Vorkommen von Kochsalz nachträglich zu S. 462.

**) Ebendas. Bd. XXXV. S. 315.

***) Karsten's und v. Dechen's Archiv u. s. w. Bd. XXI. S. 41.

†) Als indirecter Beweis für die Gegenwart der Phosphorsäure nicht blofs in der *Niedermendiger* Lava, sondern überhaupt in basaltischen und lavaartigen Gesteinen, woraus die vielen Kuppen in den Umgebungen des *Laacher-Sees* meist bestehen, gilt die überaus üppige Baum-Vegetation auf denselben. Ein Gestein, auf dem seit undenklichen Zeiten ungeheure Quantitäten Holz, meist Buchenholz, wachsen, in dessen Asche wir Phosphate von Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxydul und Thonerde (10,1 Procent nach Hertwig) finden, mufs Phosphorsäure enthalten; denn auf alle diese Berge ist nie Dünger gekommen, welcher phosphor-

Digitized by Google

in einer vulkanischen Bombe vom Ufer des *Laacher See's*, also nicht sehr weit von dem Lavastrome zu *Niedermendig* entfernt, ein Paar sehr ausgezeichneter Apatitkrystalle gefunden wurden *), und da auch in einem Lavastrome des *Vesuv's*, unfern des *Monte di Somma*, in Drusenräumen eines Gemenges aus Augit und Glimmer, Apatit vorkommt. Da dieses Fossil überdiefs im Basalt und im Granit, und zwar in letzterem sehr häufig vorkommt: so kann man an der Möglichkeit nicht zweifeln, dafs auch in den Basalten und in der Porcellanerde, welche von Fownes untersucht worden, sofern letztere von einem Apatit-haltigen Granite herrührt, Phosphorsäure enthalten sein konnte. Selbst zu Gunsten des Vorkommens der Phosphorsäure im Trachyt läfst sich anführen, dafs nach Breithaupt und Harkort **) in einigen Specien des Feldspath-Geschlechtes, neben Fluor, Phosphorsäure enthalten ist. In sofern können die negativen Resultate Kersten's nichts gegen die positiven von Fownes entscheiden. Eine andere Frage ist es aber, ob nicht bei dem, von letzterem eingeschlagenen Wege Täuschungen stattgefunden haben, und ob überhaupt die Phosphorsäure an Thonerde gebunden in krystallinischen Gesteinen ist ***).

---

saure Salze hätte zuführen können; nie konnten diese, zum Theil, sehr steilen Kuppen Ackerland gewesen sein. Dasselbe gilt von dem benachbarten *Siebengebirge*. Ohne die Analyse des Trachyts vom *Drachenfels* zu wiederholen, kann man mit Bestimmtheit sagen, dafs er Phosphorsäure enthalten müsse, und selbst dann noch, wenn sie nach dem von Fownes eingeschlagenen Verfahren, oder überhaupt nicht aufzufinden sein sollte. Wir beziehen uns defshalb auf die schon mehrmals gemachte Bemerkung, dafs da, wo die chemische Analyse die in zu geringer Menge vorhandenen Stoffe in Gesteinen nicht mehr nachzuweisen im Stande ist, die Untersuchung der auf ihnen gewachsenen Pflanzen, wenn der Boden nicht gedüngt worden, ebenso bündige Beweise von der wirklichen Gegenwart dieses oder jenes Stoffes liefert als die Analyse des Bodens.

*) Noeggerath in dessen Rheinland-Westphalen. Bd. I. S. 366.

**) Poggend. Annal. Bd. IX. S. 182.

***) Wenn wir hier etwas zu sehr in das Chemische eingehen, so rechtfertigt sich diefs dadurch, dafs die Aufsuchung der Phosphorsäure auf chemischem Wege in krystallinischen Gesteinen, in welchen phosphorsaure Fossilien, wie der Apatit in der *Nieder-*

Digitized by Google

Das Vorkommen einer phosphorsauren Thonerde in einem krystallinischen Gesteine hat wenig Wahrscheinlichkeit; wir können wenigstens die oben (S. 693 u. 694) aufgeführten, dieses Phosphat enthaltenden Fossilien nicht darin vermuthen, da diese wasserhaltig sind. Es müfste also entweder eine wasserfreie phosphorsaure Thonerde im Mineralreiche als ein eigenthümliches, bis jetzt nicht bekannt gewordenes Fossil existiren, oder sie wäre als ein aufserwesentlicher Bestandtheil irgend eines Gemengtheils krystallinischer Gesteine, etwa des Feldspaths, vorhanden.

In dem Falle, dafs die Phosphorsäure an Kalk gebunden in den von Fownes untersuchten Gesteinen gegenwärtig gewesen wäre, würde dieser phosphorsaure Kalk, beim Auslaugen mit heifsem Wasser, nach den unten folgenden Versuchen, durch das gebildete kieselsaure Natron in phosphorsaures Natron zersetzt worden sein. Sofern also jener Umstand, die Gegenwart von kieselsaurem Natron, nicht eine Täuschung veranlafst hatte: so würde die eingeschlagene Prüfungsart ebenso gut die Phosphorsäure mit Kalkerde, wie mit Thonerde verbunden, angegeben haben.

Durch Fownes Untersuchungen veranlafst, prüfte Sullivan *) in Beziehung auf Agriculturchemie, verschiedene Gesteine auf Phosphorsäure. Nach ihm enthielten folgende krystallinischen Gebirgsarten und Fossilien Phosphorsäure. Granit vom *Odenwald* und aus *Schottland*, (zwei Proben) ziemlich viel. Gneifs vom *Odenwald*, ziemlich viel. Glimmerschiefer, so viel, dafs salpetersaures Silberoxyd reagirte. Chloritschiefer, ziemlich viel. Augitporphyr, etwas mehr als Spuren. Basalt von *Giant's Causeway*, so viel, dafs phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden konnte. Diorit, augithaltig, aus dem *Lahnthale*, so viel, dafs die aus zwei Unzen erhaltene Menge durch salpetersaures Silberoxyd erkannt werden konnte. Hypersthen, eine im Diorit aus dem *Lahnthale* vorkommende Varietät, Spuren. Trapp von *Nordirland*,

---

mendiger Lava, nicht mehr wahrgenommen werden können, in geologischer und selbst in agronomischer Beziehung von Wichtigkeit ist.

*) Journ. f. pract. Chemie. Bd. XXXVI. S. 251.

Digitized by

zum Grünstein gehörig, bald mehr, bald weniger in verschiedenen Proben. Phonolith vom *Rhöngebirge*, etwas mehr als Spuren. Phonolith-Tuff vom *Rhöngebirge*, reichlich. Bimsstein vom *Laacher See*, ziemlich viel. Obsidian von *Lipari*, beträchtlich. Glimmer vom *Spessart*, sehr wenig, mehr aber eine *russische* Probe *). Krystallisirte Hornblende, sehr geringe Spuren. Krystallisirter Augit vom *Rhöngebirge*, mehr als Spuren. Olivin vom *Vogelsberg*, so viel, dafs die Phosphorsäure durch die Silberauflösung erkannt werden konnte. Sodalit vom *Vesuv*, Spuren. Lepidolith, so viel, dafs die Phosphorsäure einen wesentlichen Bestandtheil darin ausmachen mufs *). Tinkal, *ostindischer*, enthielt sehr viel, in einigen Proben gegen 2,13 Proc. **). Datholit, sowohl in einer Probe von *Andreasberg* am *Harz*, als in einer *nordamerikanischen*, Spuren **).

Eine quantitative Bestimmung wurde, bei der Veränderlichkeit des Gehaltes an Phosphorsäure, nicht unternommen; nur in einigen Fossilien, wie z. B. im Olivin, dürfte sie auf constante Mengen führen.

Auch Thomson ***) stellte viele Versuche über den Gehalt an Phosphorsäure in mehreren erdigen Fossilien an, und fand sie fast in allen.

Frägt man nach der Ursache, warum einige Chemiker Phosphorsäure in den genannten Gesteinen gefunden haben, andere nicht: so ist darauf zu erwiedern, dafs sie in den verschiedenen Prüfungs-Arten zu suchen sein dürfte.

Fownes behandelte das Gestein mit kochender Salzsäure, concentrirte die salzsaure Auflösung durch Abdampfen und fällte das Aufgelöste durch Aetzammoniak. Der ausge-

*) Die so häufige Begleitung des Fluors durch Phosphorsäure im Mineralreiche macht es schon von dieser Seite sehr wahrscheinlich, dafs Glimmer, Lepidolith und Glimmerschiefer, neben Fluor, Phosphorsäure enthalten werden. Sullivan fand übrigens Fluor fast eben so verbreitet, wie Phosphorsäure in Gebirgsarten (Phil. Mag. XXV. S. 229).

**) Das Vorkommen der Phosphorsäure, neben Borsäure, macht auf die Borsäure in den Suffioni (S. 669) und auf die übrigen, Borsäurehaltigen Fossilien, in Betreff eines Phosphorsäure-Gehaltes, aufmerksam.

***) Phil. Mag. Bd. XXVII. S. 310.

Digitized by Google

waschene Niederschlag mit gleichviel Kieselsäure und sechsmal so viel wasserfreiem kohlensauren Natron gemengt, wurde geschmolzen, nachher mit heifsem Wasser ausgelaugt, mit Salpetersäure neutralisirt und theils, nach Neutralisation durch Ammoniak, mit salpetersaurem Silberoxyd, theils, nach Uebersättigung mit Ammoniak und Zufügung von salzsaurem Ammoniak, mit schwefelsaurer Magnesia geprüft.

Ein möglicher Irrthum konnte hierbei eintreten, wenn das beim Schmelzen entstandene kieselsaure Natron durch Salpetersäure nicht vollständig zersetzt worden sein sollte; denn nach meinen Versuchen wird das kieselsaure Natron durch salpetersaures Silberoxyd fast mit derselben, nur etwas heller gelben Farbe, wie das phosphorsaure Natron, niedergeschlagen. Ein möglicher Gehalt von kieselsaurem Natron würde auch beim Zusatze von schwefelsaurer Magnesia einen Niederschlag von kieselsaurer Magnesia gegeben haben, der leicht mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia hätte verwechselt werden können.

Kersten prüfte auf ähnliche Weise mit salpetersaurem Silberoxyd und mit den übrigen bekannten Reagentien auf Phosphorsäure. Sullivan fällte die phosphorsaure Verbindung aus ihrer salzsauren Auflösung mit einer Lösung von essigsaurem Kali, als phosphorsaures Eisenoxyd. Diese Methode scheint vor den übrigen Vorzüge zu haben, weil das phosphorsaure Eisenoxyd eine der schwerlöslichsten Verbindungen der Phosphorsäure und, wenigstens in kohlensaurem Wasser, noch schwerlöslicher, als phosphorsaure Thonerde ist. Diese Reaction ist empfindlicher, als die durch salpetersaures Silberoxyd.

Nichts scheint geeigneter zur Entscheidung der Frage, ob ein im Mineralreiche vorkommendes phosphorsaures Salz auf feuerflüssigem oder auf nassem Wege gebildet worden sei, als die Prüfung seiner Säure, ob sie gewöhnliche Phosphorsäure oder durch Glühen veränderte sei. Wir setzen nämlich als bekannt voraus, dafs die Phosphorsäure, sie mag für sich oder in Verbindung mit Alkalien geglüht werden, ihre Eigenschaften, mit Beibehaltung ihrer Zusammensetzung, verändert. Während z. B. die nicht geglühte Phosphorsäure Eiweifsstoff aus seiner wässrigen Auflösung nicht und salpe-

Digitized by

tersaures Silberoxyd gelb niederschlägt, fällt die geglühte Säure Eisweifsstoff, und giebt in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag. Letztere Säure nennt man daher zur Unterscheidung von ersterer Pyrophosphorsäure.

Von jenem Gesichtspuncte ausgehend, glaubte Boussingault *), dafs die in krystallinischen Gesteinen vorkommenden Phosphate wohl Pyrophosphorsäure enthalten würden, während er in den Phosphaten der neueren Bildungen gewöhnliche Phosphorsäure erwartete. Seine Versuche haben aber diese Vermuthung nicht bestätigt; denn in allen untersuchten phosphorsauren Salzen fand er nur gewöhnliche Phosphorsäure.

Er untersuchte phosphorsaures Blei- und Kupferoxyd so wie phosphorsauren Kalk von verschiedenem Vorkommen. Im Apatit vom Vorgebirge *Gates* in *Portugal*, in einer Gebirgsart, welche man als Lava betrachtet, fand er gewöhnliche Phosphorsäure. Hieraus lassen sich aber weder für noch gegen eine Bildung des Apatits auf feuerflüssigem Wege Schlüsse ziehen; denn die unlöslichen phosphorsauren Salze werden nicht, wie die alkalischen, durch Hitze verändert.

Wenn die unlöslichen Phosphate, schliefst Boussingault, durch Hitze keine Veränderung erleiden **): so scheint es, dafs auch die unlöslichen Pyrophosphate durch Wirkung des Wassers nicht in gewöhnliche phosphorsaure Salze umgewandelt werden. Löst man Pyrophosphorsäure, oder pyrophosphorsaures Natron in Wasser auf, so wandeln sie sich in einigen Tagen in Phosphorsäure und phosphorsaures Natron um ***). Pyrophosphorsaures Bleioxyd hingegen verändert sich selbst nach zwei Monaten unter dem Wasser nicht; es wäre auch nicht einzusehen, warum die Säure eines Salzes, auf welches

---

*) Annal. de chim. et de phys. T. LV. p. 185.

**) Die basisch phosphorsaure Magnesia macht davon eine Ausnahme. S. unten.

***) Pyrophosphorsaures Natron, in wässriger Auflösung, wird übrigens weder durch Kochen noch durch lange Aufbewahrung in gewöhnliches phosphorsaures Natron umgewandelt. Berz. Lehrb. der Chemie. 5te Aufl. Bd. III. S. 229.

Digitized by Google

das Wasser keine Wirkung zu äufsern scheint, sich verändern sollte.

Als die Phosphate in den Gängen gebildet wurden, fährt er fort, gab es nur gewöhnliche Phosphorsäure; vielleicht war die Pyrophosphorsäure, welche zur Zeit des glühenden Zustandes unserer Erde nothwendigerweise existiren mufste, schon durch das Wasser verändert worden. Die Bildung der Phosphate auf den Gängen hat also wahrscheinlich erst stattgefunden, als die Temperatur der Erde sich schon sehr vermindert hatte. Die Grenze dieser Temperatur läfst sich selbst angeben; denn sie ist diejenige, bei welcher die Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure übergeht, und diefs geschieht bei einer, den Siedpunct des Quecksilbers nicht übersteigenden Temperatur.

Boussingault's Betrachtungen stehen in inniger Beziehung mit dem Vorkommen der primären phosphorsauren Fossilien; denn die Existenz einer Pyrophosphorsäure im freien Zustande, neben Basen, zu denen sie grofse Verwandtschaft hat, können wir zur Zeit, als die ganze Erde noch eine glühende Kugel war, nicht annehmen. Waren unlösliche phosphorsaure Salze die primären phosphorsauren Verbindungen, und wir finden ja im Mineralreiche nur unlösliche Phosphate: so können sie keine verschiedenen Eigenschaften zeigen, sie mögen auf feuerflüssigem oder auf nassem Wege entstanden sein: sie enthalten in beiden Fällen dieselbe Phosphorsäure. Nur wenn sich im Mineralreiche, namentlich in einem krystallinischen Gesteine, ein phosphorsaures Alkali, etwa phosphorsaures Natron fände: so könnte die Natur desselben, ob gewöhnliches phosphorsaures oder pyrophosphorsaures Natron, für die Bildung des Gesteins, ob sie auf nassem oder auf feuerflüssigem Wege stattgefunden habe, entscheiden.

Die Untersuchung der bis jetzt bekannten phosphorsauren Salze des Mineralreichs kann also über ihre Bildung auf feuerflüssigem oder auf nassem Wege nichts entscheiden. Eben defshalb können wir, obgleich wir aus anderen Gründen zu der Annahme kommen, dafs die phosphorsauren Metallsalze nur in gewöhnlicher Temperatur in die Gänge eingeführt worden sind, doch die Schlüsse Boussingault's, dafs diese Temperatur den Siedpunct des Quecksilbers nicht über-

Digitized by

stiegen habe, nicht als eine Begründung jener Annahme betrachten.

Bei weitem das häufigste Vorkommen des Apatits, in krystallinischen Gebirgsarten eingewachsen, spricht für seine primäre Bildung. Man kann aber nicht bezweifeln, dafs ein, zwar gewöhnlich für unlöslich gehaltenes, basisch phosphorsaures Kalksalz, welches jedoch in kohlensaurem Wasser löslich ist, durch Gewässer leicht fortgeführt und an anderen Stellen wieder abgesetzt werden könne. Auf diese Weise dürfte sich das Vorkommen des Apatits im Kohlenschiefer (Grube *de Fins* im Depart. *de l'Allier*) in kleinen Kugeln und Nieren, oft von Sphärosiderit eingeschlossen, auf Gängen im Uebergangsgebirge (*Dramen* im *Stift Christiana*) mit Bleiglanz und Blende, auf Silbererz-Gängen, im Porphyr (*Guadeloupe y Calva* in *Mexico*) u. s. w. erklären lassen. Von derselben Entstehung dürften die in der Kreide vom *Cap la Hève* bei *Havre* häufig vorkommenden kleinen grünen Körner sein, welche Berthier als Apatit erkannte *), wenn sie nicht Ueberbleibsel zerstörter krystallinischer Gesteine sein sollten.

Zu den jüngsten Bildungen gehören ohne Zweifel die stalactitischen oder traubenförmigen Massen von unreinem phosphorsauren Kalke am Basalt, welche Darwin **) in *Ascension*, in der Nähe des Guano, der dort in bedeutenden Quantitäten vorkommt, fand. Wahrscheinlich ist dieser phosphorsaure Kalk ein Auslaugungs-Product des Guano, in welchem (aus *Chili*) dieses Salz bis zu 53 Proc. steigt.

Gegen die Fortführung des Apatits durch Gewässer ist um so weniger etwas zu erinnern, als, wie wir weiter unten sehen werden, Mineralquellen, wie unter andern *Carlsbad's* Thermen, geringe Quantitäten phosphorsaurer Kalkerde aufgelöst enthalten, und dieselben auch in den Absätzen derselben, in den Sprudelsteinen sich finden.

Der Apatit hält kein Wasser; nur in der faserigen Varietät (Phosphorit), die als Felsmasse zu *Logrosan* in *Estremadura* vorkommt, fand Berzelius etwas Wasser, von dem übrigens noch nicht ausgemacht ist, ob es chemisch gebun-

*) Schweigg. Journ. Bd. XXXIII. S. 469.

**) Naturwissenschaftliche Reisen Th. I. S. 9.

Digitized by Google

denes sei. Der auf nassem Wege künstlich dargestellte basisch phosphorsaure Kalk enthält 10 Proc. Wasser. Wenn daher Apatit durch Gewässer fortgeführt wurde und sich wieder daraus absetzte: so sollte man erwarten, dafs das auf nassem Wege regenerirte Fossil gleichfalls Wasser enthalten würde. Vielleicht dafs aber das beigemischte Chlorcalcium oder Fluorcalcium die Aufnahme von Wasser verhindert.

Merkwürdig ist, dafs man den Apatit noch nicht in Formen anderer Fossilien, oder andere Fossilien als Pseudomorphosen in seinen Formen gefunden hat. Wir werden später sehen, dafs der Umstand, wenn ein Fossil nur in seiner ihm eigenthümlichen Krystallform und nie in der eines andern erscheint, als ein gewichtiger Beweis für seine Bildung auf feuerflüssigem Wege gelten könne, und so spricht auch dieser Umstand für eine solche Entstehung.

Nach G. Rose zerfallen die Apatite in Chlorapatite und in Fluorapatite (S. 488). Wird die neutrale, frisch gefällte phosphorsaure Kalkerde mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium angerührt, dann verdunstet und zuletzt bis zum Glühen erhitzt: so entwickelt sich sowohl während der Verdunstung, als auch im Anfange des Glühens Salzsäure, und wird die geglühte Masse mit Wasser ausgewaschen, so bleibt basisch phosphorsaure Kalkerde zurück. Berzelius *) hielt es für sehr wahrscheinlich, dafs diese Verbindung gerade so wie der Chlorapatit zusammengesetzt sei.

Diese Vermuthung veranlafste mich, diese Verbindung auf die eben angegebene Weise darzustellen und so lange auszuwaschen, als noch salpetersaures Silberoxyd reagirte. Als sie hierauf in Salpetersäure aufgelöst wurde, fällte dieses Silbersalz wirklich Chlorsilber. Chlorcalcium hatte sich demnach mit der phosphorsauren Kalkerde so verbunden, dafs es durch Wasser nicht ausgezogen werden konnte. Aus dem niedergeschlagenen Chlorsilber und der hierauf durch Ammoniak gefällten phosphorsauren Kalkerde ergab sich die nachstehende Zusammensetzung, welche ziemlich nahe mit einer Verbindung aus gleichen Atomen basisch phosphorsaurer Kalkerde und Chlorcalcium übereinstimmt.

---

*) Lehrbuch d. Chemie. 5te Aufl. Bd. III. S. 406.

Digitized by

	gefunden	berechnet
1 At. Phosphorsaure Kalkerde . .	75,43	73,72
1 At. Chlorcalcium	24,57	26,28
	100,00	100,00

Man sieht, dafs diese Verbindung bei weitem mehr Chlorcalcium, als der Chlorapatit enthält, in welchem 1 At. Chlorcalcium mit 3 At. phosphorsaurem Kalk verbunden sind. Jeden Falls ergiebt sich aber, dafs beide Salze zwei und vielleicht noch mehrere Doppelverbindungen mit einander eingehen können, und dafs der Chlorapatit eine dieser Verbindungen ist. Jene künstlich dargestellte Verbindung zeigt überdiefs, dafs solche Verbindungen überhaupt auf feuerflüssigem Wege sich bilden können, welches der wahrscheinlichen Vermuthung entspricht, dafs der Apatit auf demselben Wege entstanden sei. Wir erinnern hierbei an die oben (S. 562) nachgewiesene Gegenwart des Chlorcalcium in krystallinischen Gesteinen.

Abstrahiren wir von den sehr selten vorkommenden phosphorsauren Fossilien: Monazit, Amblygonit und phosphorsaure Yttererde, welche, nach den weiter unten angeführten Gründen, primäre Bildungen zu sein scheinen: so bleibt als Hauptquelle für die Bildung der secundären phosphorsauren Fossilien nur der Apatit übrig.

Am häufigsten, und zwar unter den eilf phosphorsauren Fossilien fünf Mal, finden wir die Phosphorsäure mit Thonerde und in einigen, zugleich mit andern Basen verbunden. Nur im Amblygonit ist die phosphorsaure Thonerde im wasserfreien, im Wavellit, in der phosphorsauren Thonerde, im Lazulith und Kalait dagegen im wasserhaltigen Zustande. Diese vier letzten phosphorsauren Fossilien sind daher ohne Zweifel secundäre Bildungen. Die künstlich und auf nassem Wege, durch Fällung eines aufgelösten Thonerdesalzes, mittelst einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron, dargestellten Verbindungen der Phosphorsäure mit Thonerde sind ebenfalls wasserhaltig. Das einfach basische Salz enthält, je nach seiner Austrocknung in der Luft oder über Schwefelsäure, 39,8 bis 30,5 Proc. Wasser. Die zweifachbasische phosphorsaure Thonerde, dieselbe Verbindung,

wie im Wavellit, enthält, je nachdem sie lufttrocken oder bei 80° R. ausgetrocknet ist, 29 bis 24 Proc. Wasser *).

Nur in den sehr seltenen Fossilien, Wagnerit und Talkapatit, findet sich die Phosphorsäure mit Magnesia verbunden, und zwar im wasserfreien Zustande. Merkwürdig ist es, dafs die von Schaffner dargestellte basisch phosphorsaure Magnesia 32,06 Proc. oder 7 Atome Wasser enthält, von denen 5 Atome oder 22,9 Proc. bei + 144°, die beiden letzten Atome aber erst beim Glühen weggehen, wobei das Salz, nach dessen Beobachtung, mit Feuererscheinung in eine andere Modification, in ein basisches pyrophosphorsaures Salz übergeht.

Ob dieses Salz nach dem Glühen dem Wagnerit gleiche, welcher dasselbe basische Salz enthält, wäre zu ermitteln. Uebrigens könnte die Verschiedenheit, dafs das künstliche Salz Krystallwasser enthält, der Wagnerit aber nicht, von dem Magnesiumfluorür herrühren, welches ein wesentlicher Bestandtheil des letzteren ist. Das Vorkommen des Wagnerits in Klüften eines sehr mürben thonschieferartigen Gesteines läfst nur auf eine Bildung auf nassem Wege schliefsen.

Das Vorkommen und die chemischen Eigenschaften der phosphorsauren Yttererde sprechen entschieden für seine ursprüngliche Bildung. Dieses Fossil ist in Säuren ganz unauflöslich; die auf nassem Wege künstlich dargestellte halb basische phosphorsaure Yttererde, welche eben so zusammengesetzt ist, wie die natürliche, wird hingegen, erst nach strengem Glühen, in Säuren sehr schwer auflöslich. Trocknet letztere nach dem Auswaschen an der Luft, so zieht sie Kohlensäure an, wird neutral und löst sich dann mit Aufbrausen in Säuren. Wäre daher jenes Mineral eine Bildung auf nassem Wege, so würde es gleichfalls nach dem Trocknen neutral geworden sein und sich mit Aufbrausen in Säuren auflösen.

Der Fundort des Monazits und sein mangelnder Wassergehalt lassen auf eine primäre Bildung schliefsen. Der Edwardsit ist, nach G. Rose, wahrscheinlich mit dem Monazit identisch. Er scheint gleichfalls eine primäre Bildung zu sein.

Das Vorkommen, die chemischen Eigenschaften und der Mangel an Hydratwasser sprechen gleichfalls dafür, dafs der

*) Rammelsberg in Poggend. Annal. Bd. LXIV. S. 407.

Digitized by Google

Amblygonit eine ursprüngliche Bildung sei. Er wird als feines Pulver von Salzsäure schwer, von Schwefelsäure leichter aufgelöst. Das basische phosphorsaure Thonerde-Lithion, welches man auf nassem Wege erhält, stellt ein weifses, sehr lockeres Pulver dar, welches in Säuren leicht auflöslich ist und beim Erhitzen 32 Proc. Wasser giebt *). Es ist noch basischer, als die phosphorsaure Thonerde im Amblygonit. Da dieses Fossil aufser dem basischen Salze Fluorüre enthält: so kann von diesem Umstande die Abwesenheit des Hydratwassers herrühren. Es zeigt sich in dieser Beziehung eine Aehnlichkeit zwischen dem Amblygonit und Wagnerit, in welchem gleichfalls das fehlende Hydratwasser durch ein Fluorür vertreten zu sein scheint.

Hinsichtlich des Sordawaliths und des Talkapatits müssen wir uns so lange Vermuthungen über ihre Bildung enthalten, als wir nicht ihre Fundorte näher kennen lernen.

Das Mineralreich liefert uns demnach Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalk, Magnesia, Lithion, Natron, Thonerde, Yttererde, Zirkonerde (im Edwardsit) Ceroxyd und Lanthanoxyd, abgesehen von den zahlreichen phosphorsauren Metallsalzen, worauf wir später zurückkommen werden. Verbindungen dieser Säure mit den übrigen Erden, mit Baryterde, Strontianerde, Beryllerde und Thorerde kennt man nicht **).

Bemerkenswerth ist die häufige Begleitung der phosphorsauren Salze von Fluorüren im Mineralreiche. Nur im Monazit, Edwardsit, Lazulith, Sordawalith und Kalait, und in der phosphorsauren Thonerde vermissen wir die letzteren. Beim Apatit, bei der phosphorsauren Yttererde, beim Amblygonit, Wavellit und Wagnerit ist als entschieden anzunehmen, dafs Phosphorsäure und Fluor mit gleichen Basen und Metallen verbunden sind, so dafs sich die Säure und der Salzbilder zwischen den Basen und deren Metallen theilen. Im verbreitetsten unter den primären phosphorsauren Fossilien, im Apatit, finden wir mit dem phosphorsauren Kalke theils Fluorcalcium, theils Chlorcalcium verbunden, woraus erklärlich wird,

*) Rammelsberg a. a. O. S. 271.

**) Es wurde oben (S. 693) schon bemerkt, dafs die von Kersten im Monazit angegebene Thorerde Hermann nicht finden konnte.

wie unter den secundären phosphorsauren Fossilien, je nachdem Fluor- oder Chlorapatit das Material zu ihrer Bildung geliefert hat, theils Fluor-haltige, theils Fluor-freie sich finden. In den übrigen äufserst selten vorkommenden Fossilien, die wir zu den primären gezählt haben, in der phosphorsauren Yttererde, im Amblygonit und im Monazit tritt übrigens Fluor als constanter Bestandtheil auf.

Diese Begleitung der phosphorsauren Salze von Fluorüren können wir selbst bis in das organische Reich verfolgen, worauf wir unten wieder zurückkommen werden. Das Zusammenvorkommen der Phosphorsäure und des Fluors in Fossilien, führte Berzelius *) zur Entdeckung der phosphorsauren Salze im *Carlsbader* Thermalwasser.

Auch der Umstand dafs die fossilen Knochen mehr Fluor, als die frischen enthalten (S. 492), deutet auf eine besondere Verwandtschaft zwischen phosphorsauren Salzen und Fluorüren, vermöge welcher die phosphorsaure Kalkerde der Knochen gerade die Fluorüre in den Gewässern, womit sie in Berührung kommt, auswählt; denn dafs, neben diesen, andere Salze in viel gröfserer Menge in den Gewässern enthalten sind, ist nicht zu bezweifeln. Sollte das Fluor in Verbindung mit einem alkalischen Metall vorkommen, so wäre seine Aufnahme von den Knochen leicht zu erklären, da, wie wir gesehen haben, phosphorsaurer Kalk durch Fluornatrium zersetzt wird. Enthalten aber die Gewässer das Fluor als Fluorcalcium aufgelöst, so kann es nur der Neigung der phosphorsauren Kalkerde, sich mit diesem Fluorür zu verbinden, zugeschrieben werden, wenn jene dieses aufnimmt.

Um das chemische Verhalten des phosphorsauren Kalks zu anderen, in der Natur vorkommenden Salzen kennen zu lernen, wurden das neutrale und das basische Salz künstlich dargestellt, obwohl, da nur letzteres im Mineralreiche vorkommt, die Versuche mit ersterem für unsern Zweck keine Bedeutung haben konnten. Beide phosphorsaure Kalksalze wurden in reinem Wasser eingerührt, Kohlensäure einige Stunden lang durchgeleitet und die Auflösung decantirt. Wir werden später sehen, dafs, gegen die gewöhnliche Regel, das

*) Gilberts Annal. LXXIV. S. 136.

basische Salz löslicher, als das neutrale in kohlensaurem Wasser ist; daher zeigten sich auch im ersteren die Reactionen stärker, als im neutralen.

Als zu dieser Auflösung eine Auflösung von kieselsaurem Natron gesetzt wurde, erfolgte ein Niederschlag von kieselsaurem Kalke und in Auflösung blieb phosphorsaures Natron. Also auch hier macht die Kalkerde ihre grofse Verwandtschaft zur Kieselsäure geltend.

Wenn daher kohlensaure Gewässer in einem krystallinischen Gesteine, z. B. im Granit, Apatit und gleichzeitig kieselsaures Alkali aus dem Feldspathe auflösen: so wird dieselbe Zersetzung von Statten gehen. Gewässer, welche beide Salze aufgelöst haben, werden mithin keinen phosphorsauren Kalk fortführen und absetzen, sondern nur phosphorsaures Natron aufnehmen, und kieselsauren Kalk absetzen. Da jedoch Apatit viel leichter aufgelöst, als Feldspath zersetzt wird: so ist zu begreifen, wie Gewässer, welche durch Apatit-haltige, krystallinische Gesteine dringen, den aufgelösten phosphorsauren Kalk dennoch als solchen grofsentheils fortführen können.

Die in kohlensaurem Wasser aufgelösten phosphorsauren Kalksalze wurden auch durch kohlensaure Alkalien zersetzt, indem kohlensaurer Kalk niedergeschlagen wurde und phosphorsaures Natron in Auflösung blieb. Letzteres war, wie zu erwarten, gewöhnliches phosphorsaures Natron; denn es fällte Silberoxyd gelb.

Wenn daher kohlensaure Gewässer in einem krystallinischen Gesteine gleichzeitig Apatit auflösen und durch Zersetzung von Feldspath kohlensaure Alkalien aufnehmen: so wird jener in kohlensauren Kalk und diese werden in phosphorsaure Alkalien umgewandelt. Da phosphorsaurer Kalk und kohlensaure Alkalien unverträgliche Salze sind, so kann in den Natroncarbonat-haltigen Mineralwassern die Phosphorsäure, wenn sie vorhanden ist, nicht an Kalk, sondern nur an Natron gebunden sein.

Es ist bekannt, dafs bei der Analyse Natroncarbonat-haltiger Wasser, nach der Fällung der Schwefelsäure aus den löslichen Bestandtheilen durch essigsauren Baryt, manchmal basisch phosphorsaurer Baryt, in der freien Salpetersäure aufgelöst, zurückbleibt, welcher, nachdem das Chlor durch salpe-

Digitized by Google

tersaures Silberoxyd und das überschüssig Zugesetzte des letzteren durch Salzsäure abgeschieden worden, durch Aetzammoniak gefällt wird. Die Phosphorsäure dieses phosphorsauren Salzes kann nur an ein Alkali, meist an Natron gebunden gewesen sein.

In dem unlöslichen Rückstande der Mineralwasser finden sich aber auch manchmal phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Thonerde, welche, wie die kohlensauren Erden, Eisen- und Manganoxydul, in freier Kohlensäure gelöst waren. Da man jene phosphorsauren Erden auch in denjenigen Mineralwassern findet, welche kohlensaures Natron enthalten: so ist schwierig einzusehen, wie sie neben dem kohlensauren Alkali existiren und noch mehr, wie sie auch beim Abdampfen des Wassers unzersetzt bleiben können.

Abgesehen von diesen künstlichen Verhältnissen, ist es für unsere Zwecke wichtiger, auf die von Berzelius nachgewiesenen Phosphate von Kalk und Thonerde in *Carlsbad's* Sprudelsteinen Bezug zu nehmen; denn diese Gegenwart zeigt, dafs ein Mineralwasser, welches Phosphorsäure enthält, auch dann phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Thonerde mit dem kohlensauren Kalke u. s. w. fallen läfst, wenn der Absatz nur eine Folge der Verflüchtigung der Kohlensäure ist.

In der Auflösung der phosphorsauren Kalksalze in kohlensaurem Wasser geben auch Fluornatrium und Ammoniak Niederschläge. Durch jenes entsteht Fluorcalcium, welches niederfällt, und phosphorsaures Natron, welches in Auflösung bleibt. Also auch hier macht sich die grofse Verwandtschaft des Fluors zum Calcium geltend. Später werden wir sehen, dafs diefs, möglicher Weise, einer der Processe sein kann, welcher den fossilen Knochen nach und nach Fluor zuführt. Die Fällung des phosphorsauren Kalks durch Ammoniak, welche bekanntlich stets stattfindet, wenn jenes Salz in irgend einer Säure aufgelöst ist, zeigt an, dafs in der Dammerde dieselbe Zersetzung eintritt, wenn das durch Fäulnifs entwikkelte Ammoniak mit einer Auflösung des phosphorsauren Kalks in kohlensaurem Wasser zusammentrifft.

Folgende Versuche wurden angestellt, um zu entscheiden, ob phosphorsaurer Kalk und kieselsaures Alkali auch in der Glühehitze einander zersetzen.

Digitized by Google

Gleiche Gewichtstheile von neutralem phosphorsauren Kalk und künstlich dargestelltem kieselsauren Natron wurden im Platintiegel stark geglüht, so dafs jedoch die Masse nicht zum Schmelzen, sondern nur zum Zusammensintern kam. Kaltes Wasser, womit die erkaltete Masse behandelt wurde, trübte Chlorbaryum-Auflösung sehr merklich; auf eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und von Chlorcalcium reagirte es aber kaum, und auf schwach geröthetes Lackmuspapier gar nicht. Als hierauf die rückständige Masse mit kochendem Wasser behandelt wurde, fällte letzteres aus der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds einen gelben, aus der Chlorcalcium-Auflösung einen weifsen flockigen Niederschlag, und färbte schwach geröthetes Lackmuspapier blau.

Es fragt sich nun, ob der phosphorsaure Kalk und das kieselsaure Natron sich in der Glühehitze in phosphorsaures Natron und kieselsauren Kalk zersetzt haben, oder ob diese Zersetzung erst bei Anwendung des Wassers von Statten gegangen ist. Wäre sie vollständig erfolgt, so hätte kaltes Wasser, da es phosphorsaures Natron sehr leicht auflöst und da keine Verglasung der Masse eingetreten war, jenes Salz auflösen und auf die angewandten Salz-Lösungen bedeutend reagiren müssen. Da dieſs nicht der Fall war, oder doch nur in der Chlorbaryum-Auflösung eine merkliche Reaction sich zeigte: so kann jene Zersetzung in der Glühehitze nicht, oder doch nur höchst unbedeutend stattgefunden haben. Die viel stärkeren Reactionen der Flüssigkeit, bei Anwendung kochenden Wassers, und die Fällung des Silbers mit gelber Farbe lassen indefs nicht unbedingt schliefsen, dafs die Zersetzung des phosphorsauren Kalkes durch kieselsaures Natron in der Siedhitze erfolgt sei; denn ein Gegenversuch zeigte, dafs auch kieselsaures Natron das Silber gelb niederschlägt.

Um hierüber nähere Aufschlüsse zu erhalten, schien es zweckmäfsig, kieselsaures Natron durch Schmelzen bis zu einer glasigen Masse unauflöslich zu machen. Wider Erwarten löste sich aber dieses glasige Natronsilicat in heifsem Wasser vollständig auf.

Durch diesen Umstand wurde die Untersuchung, ob sich phosphorsaurer Kalk und kieselsaures Natron unter Mitwirkung von siedendem Wasser gegenseitig zerlegen, erschwert. Glück-

Digitized by Google

licher Weise fand ich aber, dafs kieselsaures Natron durch Ammoniaksalze zerlegt wird. Man konnte daher, nach Behandlung jener beiden Salze mit siedendem Wasser, das etwa unzersetzt übrig bleibende kieselsaure Natron durch salpetersaures Ammoniak abscheiden, und hierauf die abfiltrirte Flüssigkeit auf phosphorsaures Natron prüfen. Auf diese Weise gab sich auch die Gegenwart dieses Salzes zu erkennen.

Folgende Versuche wurden angestellt, um zu ermitteln, mit welchen Basen die Phosphorsäure sich verbindet, wenn ihr mehrere derselben in einer bis zum Zusammensintern gesteigerten Hitze dargeboten werden. Da Apatit so häufig im Granit vorkommt, so wurde letzterer zu den Versuchen gewählt. Wenn nämlich in einem, bis zum Zusammensintern erhitzten Gemenge aus granitischem Pulver und phosphorsaurem Kalk die Phosphorsäure den Kalk nicht verläfst: so zeigt diefs, dafs, unter der Voraussetzung des feuerflüssigen Ursprungs des Granits, aus einer geschmolzenen granitischen Masse, welche Phosphorsäure und Kalkerde enthält, diese beiden an einander treten, und nach langsamer Abkühlung als phosphorsaure Kalkerde herauskrystallisiren mufsten.

Da die phosphorsauren Salze so leicht als Flufsmittel auf Erden wirken, so mufste bei diesen Versuchen eine zu starke Hitze, wodurch die Masse zum Schmelzen gekommen wäre, vermieden werden. Bei solchen Versuchen im Kleinen ist es bekanntlich nicht möglich, die Erstarrung geschmolzener Massen so langsam zu bewirken, dafs sich krystallinische Verbindungen ausscheiden; sondern man erhält glasige Massen, aus denen lösliche Bestandtheile entweder gar nicht oder doch nur unvollkommen extrahirt werden können. Um aber zu finden, an welche Basen die Phosphorsäure getreten ist, bleibt nichts anders übrig, als die löslichen Verbindungen mit Wasser auszuziehen.

Von gepülvertem und geschlämmtem feinkörnigen Granit mengte ich 100 Gr. mit 15 Gr. geglühtem basisch phosphorsaurem Kalk, und erhitzte das Gemenge in starkem Gebläsefeuer. Es war stark zusammengesintert, und konnte nur mit Mühe aus dem Platintiegel herausgeschafft werden. Es wurde gepülvert und mit siedendem Wasser behandelt, welches aber nichts Lösliches aufnahm. Die abfiltrirte Flüssigkeit reagirte

nicht auf gefärbte Papiere, und wurde weder von Chlorbaryum, noch von Chlorcalcium getrübt; nur salpetersaures Silberoxyd brachte eine kaum merkliche Trübung hervor. Es hatte also keine gegenseitige Zerlegung zwischen dem phosphorsauren Kalke und den alkalischen Silicaten des Feldspaths stattgefunden.

Demnach wird basisch phosphorsaurer Kalk, wenn er mit Granit bis zum Zusammensintern des Gemengs erhitzt wird, nicht zersetzt. Es ist daher auch nicht zu erwarten, dafs er in der Schmelzhitze zersetzt werden wird. Die Möglichkeit einer Bildung des Apatits in krystallinischen Gesteinen auf feuerflüssigem Wege ist, diesem zu Folge, nicht in Abrede zu stellen, und es ist zu begreifen, wie dieses Fossil sich gleichzeitig mit Feldspath, Glimmer und anderen Gemengtheilen krystallinischer Gesteine bilden konnte.

Ferner wurden 100 Gr. feinkörniger Granit, als geschlämmtes Pulver, mit 15 Gr. geglühtem phosphorsauren Natron gemengt und geglüht, wobei sich ein Gewichtsverlust von 0,5 Gr. zeigte. Die Masse sinterte etwas zusammen, liefs sich aber leicht mit heifsem Wasser auslaugen. Nachdem alles Auflösliche ausgezogen worden, betrug das Gewicht des Rückstandes 99,71 Gr.; mithin sehr nahe so viel, als das des angewandten Granits. Dieser Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Ammoniak übersättigt, wobei etwas Eisenoxydhydrat niederfiel. Zur filtrirten Flüssigkeit wurde eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia gesetzt, wodurch eine Trübung erfolgte, und nach dem Umrühren eine geringe Menge phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia niederfiel. Der Rückstand enthielt also eine unlösliche phosphorsaure Verbindung, die sich aus der Phosphorsäure des phosphorsauren Natrons und aus einer Basis in den Gemengtheilen des Granits gebildet hatte. Welche Basis dieſs war, wurde nicht untersucht. Man möchte vermuthen, sie sei jenes Eisenoxyd gewesen, welches durch Ammoniak gefällt wurde.

Der Zweck dieser Prüfung war, zu ermitteln, ob ein phosphorsaures Alkali in einer bis zum anfangenden Schmelzen erhitzten granitischen Masse bestehen könne, und der Erfolg zeigte, dafs es eine, jedoch nur geringe, Zersetzung erlitt.

Digitized by Google

Vergleichen wir die Resultate der vorstehenden Versuche, so ersehen wir, dafs sich die Verwandtschaften zwischen phosphorsaurem Kalke und kieselsaurem Natron in der Glühehitze umkehren. Auf nassem Wege, sei es, dafs jenes Salz, in kohlensaurem Wasser aufgelöst, oder unter Mitwirkung kochenden Wassers mit einer Auflösung von kieselsaurem Natron behandelt wird, zersetzen sich beide Salze in kieselsauren Kalk und in phosphorsaures Natron. Auf trocknem Wege und unter Mitwirkung der Glühehitze tritt aber zwischen phosphorsaurem Kalke und kieselsaurem Natron keine Zersetzung ein. Dafs diese Zersetzung auf nassem Wege erfolgt, rührt ohne Zweifel von der starken Verwandtschaft der Kieselsäure zur Kalkerde her: beide verbinden sich mit einander zu einem Silicate, welches schwerlöslicher, als der phosphorsaure Kalk ist. Die stärkere Säure, die Phosphorsäure, verbindet sich hierbei mit der stärkeren Basis, mit dem Natron.

Diese verschiedenen Wirkungen der Verwandtschaften auf nassem und auf trocknem Wege werden um so begreiflicher, wenn man erwägt, dafs auf jenem Wege die Phosphorsäure eine viel stärkere Säure, als die Kieselsäure ist; auf diesem hingegen diese Säuren, da sie beide feuerbeständig sind, in ihrer Verwandtschaft zu den Basen sich ziemlich gleich stehen mögen.

Da sich phosphorsaurer Kalk und kieselsaures Natron in der Glühehitze nicht zersetzen, so müssen sich umgekehrt phosphorsaures Natron und kieselsaurer Kalk, wenn sie mit einander geglüht werden, in jene beiden Verbindungen umsetzen. Um sich hiervon zu überzeugen, wurden 50 Gr. geglühtes phosphorsaures Natron mit 50 Gr. kieselsaurem Kalk, erhalten durch Zersetzung von Chlorcalcium mittelst kieselsaurem Natron, bis zum Zusammensintern erhitzt. Nachdem hierauf mit heifsem Wasser alles Lösliche extrahirt worden, blieb ein Rückstand, der nach starkem Glühen 59,35 Gr. betrug. Derselbe wurde mit Salzsäure so lange digerirt, als sich noch etwas auflöste. Das Unlösliche betrug 23,7 Gr. und verhielt sich wie Kieselsäure. Die Auflösung wurde zur Trockne abgedampft, und nach abermaliger Auflösung dieses Rückstandes in Salzsäure blieben noch 0,68 Gr. Kieselsäure zurück. Aus der abfiltrirten sauren Flüssigkeit wurde der phosphor-

Digitized by

saure Kalk durch Aetzammoniak niedergeschlagen. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch oxalsaures Ammoniak getrübt; sie enthielt den Kalk, welcher von zersetztem kieselsauren Kalke herrührte. Dieser durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagene Kalk betrug, als reiner Kalk berechnet, 3,21 Gran. Jener durch Aetzammoniak gefällte phosphorsaure Kalk bestand aus 12,48 Gr. Phosphorsäure und 13,04 Gr. Kalk, und hat mithin die Zusammensetzung des basischen Salzes, welches aus 3 At. Phosphorsäure und 8 At. Kalk besteht.

Der nach dem Schmelzen und Auslaugen mit heifsem Wasser übrig gebliebene Rückstand von 59,35 Gr. bestand daher aus

basisch phosphorsaurem Kalk	25,52	Phosphorsäure	12,48
		Kalk . . .	13,04
		Kieselsäure .	24,38
		Kalk . . .	3,21
			53,11

Der bedeutende Verlust von 6,24 Gr., welcher sich hierbei ergab, veranlafste, die vom oxalsauren Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne abzudampfen. Nach Verflüchtigung der Ammoniaksalze blieb ein weifses Pulver zurück, welches nach dem Glühen 8,32 Gr. betrug und gröfstentheils aus Kieselsäure bestand, der etwas phosphorsaurer Kalk beigemengt war. Die Ursache dieses Ueberschusses habe ich nicht erforscht, weil es für den Zweck der Untersuchung keine Bedeutung hatte.

Die Gegenwart dieser beiden Stoffe in so beträchtlicher Menge ist interessant: die der Kieselsäure, weil sie, ungeachtet zweimaligen Glühens der analysirten Masse, während der vorhergegangenen Operationen, wieder in Auflösung überging; die des phosphorsauren Kalks, weil er, ungeachtet des Zusatzes von Ammoniak und von oxalsaurem Ammoniak, aufgelöst blieb. Sehr wahrscheinlich waren es die Ammoniaksalze in den Flüssigkeiten, welche ihn in Auflösung erhielten *).

*) Bei der Analyse verschiedener, durch Fällung erdiger Salze mit-

Da die Zusammensetzung des angewandten kieselsauren Kalks nicht ermittelt und die Lauge aus der zusammengesinterten Masse nicht analysirt wurde: so fehlen die nöthigen Data, um die verschiedenen Umsetzungen zwischen den Stoffen, welche beim Zusammensintern und beim Auslaugen auf einander gewirkt hatten, zu bestimmen. Aus obiger Analyse ergiebt sich indefs, dafs phosphorsaures Natron und kieselsaures Natron beim Auslaugen in Auflösung gingen, während im Rückstande Phosphorsäure, Kieselsäure und Kalk blieben. Die Kieselsäure beträgt jedoch gegen den Kalk zu viel, als dafs man annehmen könnte, ihre ganze Menge sei mit letzterem zu einem Silicate verbunden gewesen. Das kieselsaure Natron, welches sich beim Zusammensintern gebildet hatte, wurde ohne Zweifel beim Auslaugen zersetzt, so dafs eine geringe Menge der Kieselsäure mit Natron, zu einem löslichen Silicate verbunden, aufgelöst wurde, während die gröfsere Menge derselben zurückblieb. Nach dieser Voraussetzung enthielt der Rückstand phosphorsauren Kalk, kieselsauren Kalk und freie Kieselsäure.

Beim Auslaugen mit heifsem Wasser mufste ein Theil des phosphorsauren Kalks durch das kieselsaure Natron wieder zersetzt werden, weil sich auf nassem Wege die Verwandtschaften umkehren. Es wurden daher phosphorsaures Natron und kieselsaurer Kalk restituirt, und der durch oxalsaures Ammoniak gefällte Kalk rührte, wenigstens zum Theil, von diesem Kalksilicate her. Wir sagen zum Theil; denn ein Theil des Kalks konnte mit dem durch Ammoniak gefällten basisch phosphorsauren Kalk verbunden gewesen sein und ein noch basischeres Salz, Apatit, gebildet haben.

---

telst kieselsaurer Alkalien dargestellter erdigen Silicate, worauf wir später zurückkommen werden, fand ich gleichfalls, dafs diese Kieselsäure in diesen Silicaten, selbst nach dem stärksten Glühen wieder in bedeutender Menge in verdünnten Säuren sich auflöst. Die alkalischen Silicate zu allen diesen Versuchen sind durch Auflösung der, entweder aus Fluorkieselgas während seines Strömens in Wasser, oder der, durch Zersetzung der Kieselfeuchtigkeit mittelst Salzsäure abgeschiedenen Kieselsäure, womit heifse Aetzlauge gesättigt wurde, dargestellt worden.

Digitized by

Für den in Rede stehenden Zweck war eine nähere Untersuchung des Hergangs nicht erforderlich: es genügte, auf directem Wege gefunden zu haben, dafs sich in der Glühehitze phosphorsaures Natron und kieselsaurer Kalk zersetzen.

Denken wir uns daher in einer geschmolzenen Masse Kieselsäure, Alkalien, Phosphorsäure und Kalk, so scheiden sich die beiden letzteren mit einander verbunden ab, und es hängt von den relativen Verhältnissen dieser Stoffe ab, ob die ganze Menge der Phosphorsäure an den Kalk tritt. Unter der Voraussetzung, dafs, Apatite enthaltende, krystallinische Gesteine auf plutonischem Wege entstanden sind, ist es eine Nothwendigkeit, dafs sich nach der krystallinischen Erstarrung Apatit bilden mufste. Wären dagegen jene Gesteine auf nassem Wege entstanden, so würde sich der Kalk mit der Kieselsäure verbunden haben und es hätte sich kein Apatit bilden können; sondern die Phosphorsäure wäre an die Alkalien getreten.

Diese Verhältnisse zählen wir zu den bündigsten Beweisen für die Bildung der Apatit-haltigen krystallinischen Gesteine auf feuerflüssigem Wege. Wir fordern diejenigen Chemiker auf, welche diese Bildung läugnen, unsere Versuche zu wiederholen. Können sie nachweisen, dafs wir uns geirrt haben, so fallen diese Beweise von selbst zusammen. Ueberhaupt scheint der von uns eingeschlagene Weg der einzige empirische zu sein, welchen die Chemie darbietet, die so äufserst wichtige Frage, ob die krystallinischen Gesteine auf feuerflüssigem oder auf nassem Wege entstanden sind, zu beantworten. Lassen wir z. B. die Bestandtheile eines Apatit-haltigen Basalts (Kieselsäure, Phosphorsäure, Natron, Kalk u. s. w.) in der Glühehitze auf einander wirken, ohne dafs jedoch das Ganze zum Schmelzen kommt, und finden wir dann, dafs sich die Phosphorsäure mit dem Kalke verbunden hat, während umgekehrt, wenn jene Bestandtheile auf nassem Wege auf einander wirken, die Phosphorsäure an das Natron tritt: so wird jeder Chemiker schliefsen, dafs ein Apatit-haltiger Basalt nur auf feuerflüssigem Wege gebildet worden sein könne. Ist dieſs aber für einen Apatit-haltigen Basalt erwiesen, so sehen wir nicht ein, warum dieser Beweis nicht eben so gut für einen Apatit-freien gelten soll. Indefs wir dürfen einen Um-

stand nicht verschweigen, den man uns entgegensetzen könnte, um diese Beweise zu entkräften.

Im zweiten Bande werden wir zeigen, dafs es kaum ein krystallinisches Gestein giebt, in welchem nicht spätere Bildungen, und zwar auf nassem Wege, stattgefunden haben. Die Zeolithe mit ihrem Wassergehalte liefern hierfür die bündigsten Beispiele: sie sind entschieden secundäre Erzeugnisse, entstanden aus der labradorischen oder aus irgend einer feldspathigen Grundmasse, welche Wasser aufgenommen hat. Dasselbe könnte man daher auch vom Apatit behaupten: auch dieses Fossil könnte eine secundäre Bildung sein, und um so mehr, da wir oben (S. 703) nachgewiesen haben, dafs manche Apatite ohne Zweifel auf nassem Wege entstanden sind. Diese Annahme würde indefs mit dem Umstande in Widerstreit gerathen, dafs uns kein ursprüngliches phosphorsaures Fossil in krystallinischen Gesteinen bekannt ist, welches die Materialien zur Bildung des Apatits hätte liefern können. Darin werden aber doch jene Chemiker, welche alles auf nassem Wege entstehen lassen, mit uns übereinstimmen, dafs die krystallinischen Gesteine zu den primären gehören, wenn wir auch zugeben wollen, dafs dieser Begriff einer primären Bildung ein relativer sein könnte; dafs mithin auch diese Gesteine von anderen abstammen, von denen nichts mehr in unserer Erdkruste zu finden ist. Diefs mag sein wie es will: Gesteine, in denen wir keine organischen Ueberreste finden, sind im Vergleiche mit nicht krystallinischen, mit solchen Ueberresten beladenen Gesteinen gewifs primäre, und wenn wir nicht nach dem Unbekannten greifen und das Bekannte auf die Seite schieben wollen: so bleibt uns nichts anderes übrig, als in den krystallinischen Gesteinen das Material für die sedimentären Bildungen zu suchen, und um so mehr, da wir Ueberbleibsel von jenen, z. B. Feldspath-Brocken, in den letzteren finden.

Abgesehen von allen diesen Verhältnissen bleibt uns noch ein Argument zur Unterstützung unserer Schlüsse übrig. Eine grofse Zahl von Beispielen zeigt, dafs, wenn im Laufe der Zeit Umwandlungen in krystallinischen Gesteinen stattgefunden haben, die ursprüngliche Krystallform der umgewandelten Fossilien erhalten worden ist. Die Umwandlungen des Cordierits, Turmalins u. s. w., in Glimmer zeigen diefs unter an-

Digitized by

dern auf eine eclatante Weise. Wenden wir dieſs auf den Apatit an, so sehen wir uns vergebens nach einer Pseudomorphose in Formen anderer Fossilien um. Sollte daher dieses Fossil durch Umwandlung eines anderen entstanden sein, so würde es uns befremden, warum niemals die ursprüngliche Form erhalten worden ist. Darauf kommen wir im zweiten Bande wieder zurück.

Berzelius *) zerlegte die phosphorsaure Thonerde im Wavellit, indem er dieses Fossil, mit Bergkrystall und kohlensaurem Natron gemengt, schmolz. Hierbei bildete sich kieselsaures Natron, unter Entwicklung von Kohlensäure, und dieses Silicat zersetzte die phosphorsaure Thonerde in kieselsaure Thonerde und in phosphorsaures Natron. Letzteres Salz wurde mit warmem Wasser ausgelaugt und ersteres blieb zurück. Fuchs **) bewirkte die Zersetzung des Wavellits auf dieselbe Weise, aber blofs auf nassem Wege, indem er das Fossil in Kalilauge auflöste und eine Auflösung von kieselsaurem Kali zusetzte, wodurch sich kieselsaure Thonerde absetzte und phosphorsaures Kali in Auflösung trat.

Phosphorsaure Thonerde und kieselsaures Alkali können daher auf nassem Wege nicht neben einander bestehen, woraus folgt, dafs die phosphorsaure Thonerde im Wavellit sich nicht aus Thonerdesilicat, welches mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron in Berührung gekommen wäre, gebildet haben konnte. Durch Versuche kann nicht entschieden werden, ob vielleicht in der Schmelzhitze die Verwandtschaften sich umkehren, und die Phosphorsäure die Thonerde ergreift, während das Alkali mit der Kieselsäure sich verbindet; denn würden phosphorsaure Thonerde und kieselsaures Alkali mit einander geschmolzen, so würde sich, wenn auch keine gegenseitige Zerlegung eingetreten wäre, durch Auslaugen mit Wasser, wie bei den Versuchen von Berzelius und Fuchs, kieselsaure Thonerde und phosphorsaures Alkali, wenigstens theilweise bilden. Mit Wahrscheinlichkeit ist indefs anzunehmen, dafs jene Umkehrung der Verwandtschaften in der Schmelzhitze nicht stattfinde; denn der Wavellit wird nicht

*) Schweigg. Journ. Bd. XXVII. S. 63.

**) Ebend. Bd. XXIV. S. 126.

als ein Gemengtheil plutonischer Gesteine, welche stets kieselsaure Thonerde im Feldspathe und in anderen Fossilien enthalten, gefunden *). Ueberdiefs schliefst der Wassergehalt des Wavellits und sein Vorkommen in sedimentären Gesteinen, wie namentlich als Ueberzug auf Klüften und Höhlungen von Brauneisenstein, jede Bildung auf feuerflüssigem Wege aus.

Künstliche kieselsaure Thonerde wurde mit einer Auflösung von phosphorsaurem Kalke in kohlensaurem Wasser übergossen, und das Gefäfs, um die Verflüchtigung der Kohlensäure zu verhüten, verschlossen. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, und die Kohlensäure durch Erhitzen fortgetrieben, wobei Trübung eintrat und bald hierauf ein flokkiger Niederschlag von phosphorsaurem Kalke sich absetzte. Hätte der in kohlensaurem Wasser aufgelöste phosphorsaure Kalk die kieselsaure Thonerde zersetzt: so würden kieselsaurer Kalk und phosphorsaure Thonerde, zwei sehr schwerlösliche Salze entstanden sein, und es hätte durch Kochen der Flüssigkeit kein Absatz erfolgen können. Dieser Versuch macht es unwahrscheinlich, dafs der Wavellit sich durch gegenseitige Zersetzung von kieselsaurer Thonerde und phosphorsaurem Kalke, in wäfsriger Auflösung, gebildet habe.

Da basisch-phosphorsaure Thonerde, nachdem sie Berzelius im *Carlsbader* Sprudel entdeckt hatte, in mehreren anderen Mineralquellen gleichfalls gefunden wurde: so steht einer Bildung des Wavellits auf nassem Wege um so weniger etwas entgegen, als Fluor, wie namentlich in jenem Thermalwasser, ein Begleiter der basich-phosphorsauren Thonerde ist. Dasselbe Wasser konnte daher das Material zu diesem Doppelsalze aus basisch-phosphorsaurer Thonerde und Fluoraluminium liefern. Aus welchem Phosphorsäure-haltigen

*) In Blöcken körnigen Kalks, angeblich ausgeworfen bei der Eruption des *Vesuv's* im Jahre 1822, wird er zwar gefunden; ein wasserhaltiges Fossil kann aber kein vulkanisches Erzeugnifs sein. Ohne Zweifel ist dieser Wavellit aus Phosphorsäure und Thonerde im körnigen Kalke, erst lange nach seinem Auswurfe gebildet worden. Stammte dieser Kalk von dem *Apenninen*-Kalke ab, durch welchen die Eruptions-Canäle gehen, so ist mit Bestimmtheit auf einen Phosphorsäure-Gehalt in diesem sedimentären Kalksteine zu schliefsen.

Digitized by

Fossile aber die phosphorsaure Thonerde in Mineralquellen entstanden ist, bleibt, da wir dieses Salz nicht zu den ursprünglichen zählen können, immer noch zu untersuchen übrig. Die löslichen Thonerdesalze, z. B. die schwefelsaure Thonerde, werden durch phosphorsaures Natron zersetzt und phosphorsaure Thonerde fällt nieder. Die Gegenwart des phosphorsauren Natrons in Gewässern haben wir nachgewiesen, die schwefelsaure Thonerde bildet sich häufig da, wo Eisenkiese in Thonlagern verwittern, und manche Quellen zeigen auch die Gegenwart dieses schwefelsauren Salzes. Ob aber das Vorkommen des Wavellits, vorzugsweise in Gängen und Klüften des Thonschiefers, zu einer solchen Bildung von phosphorsaurer Thonerde berechtigt, wollen wir dahin gestellt lassen. Die Bildung von phosphorsauren Metallsalzen auf diese Weise findet gewifs statt.

Phosphorsaure Thonerde gehört zwar zu den schwerlöslichsten Substanzen; indefs, in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser kann ihre Löslichkeit doch wahrgenommen werden. Aetzammoniak und salpetersaures Silberoxyd trüben diese Lösung nicht, wohl aber kohlensaures Ammoniak und eine Lösung von Eisenvitriol: jenes schlägt einige Flocken nieder, dieses trübt die Flüssigkeit, freilich nur äufserst schwach. Phosphorsaures Eisenoxydul ist daher noch schwerlöslicher in kohlensaurem Wasser, als phosphorsaure Thonerde. Nach directen Versuchen ergab sich, dafs 1 Th. phosphorsaure Thonerde sich approximativ in 6828000 Th. mit Kohlensäure gesättigtem Wasser auflöst. Im *Carlsbader* Sprudel ist, nach Berzelius, $\frac{1}{312500}$ basisch-phosphorsaure Thonerde aufgelöst; also ungefähr noch einmal so viel, als jene Versuche gegeben haben.

Durch Versuche wurde die Löslichkeit der phosphorsauren Kalksalze, sowohl der natürlichen, als der künstlich dargestellten, in kohlensaurem Wasser ermittelt, indem dieselben fein zertheilt in Wasser eingerührt wurden, durch welches Kohlensäure einige Stunden lang strömte. Das Gewicht des aufgelösten Salzes wurde stets im wasserfreien Zustande bestimmt.

Digitized by Google

		Wasser, mit Kohlensäure gesättigt
1 Th.	Apatit löste sich in	393000 Th.
„ „	Apatit, nach starkem Schütteln .	96570 „
„ „	künstlich dargestellter neutraler phosphorsaurer Kalk, wie er durch Fällung erhalten wird, löste sich in	1503 „
„ „	von demselben Salze, vorher getrocknet, in	2042 „
„ „	künstlich dargestellter basisch-phosphorsaurer Kalk, wie er durch Fällung erhalten wird, in . . .	1102 „ *)
„ „	von demselben Salze, vorher getrocknet, in	5432 „
„ „	von demselben Salze, vorher stark geglüht, in	13115 „
„ „	gebrannte Knochen, welche mehrere Jahre gelegen und wieder Kohlensäure angezogen hatten, gepülvert, in	2823 „
„ „	frische Ochsenknochen, geschabt, in	4610 „ **)
„ „	dergleichen, nachdem sie 18 Tage lang, in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gelegen hatten, in	4030 „
„ „	dergleichen, als Hobelspäne, eben so lange in Wasser gelegen, in	2981 „
„ „	gekochte Ochsenknochen, eben so lange in Wasser gelegen, in . .	3643 „

*) Lassaigne (Comptes rend. T. XXIII. p. 1019) fand nahe damit übereinstimmend 1333 Th. mit Kohlensäure, unter dem gewöhnlichen Drucke und bei + 8° R. gesättigtes Wasser.

**) Beim Ausglühen entwickelte der Rückstand einen brenzlichen Geruch, brannte sich aber ganz weifs; er war ein aufserordentlich lockeres Pulver.

Digitized by Google

		Wasser, mit Kohlensäure gesättigt
1 Th.	fossile Knochen, welche mindestens 30 Jahre vergraben gelegen hatten, gepülvert, in	5400 „ *)
„ „	Elfenbein, als dünne Lamelle, ohne zu schütteln, in	36620 „
„ „	Elfenbein, als Feilspähne und geschüttelt, in	8152 „
„ „	desgleichen, in	5260 „ **)

Man sieht, wie aufserordentlich verschieden die Löslichkeit der phosphorsauren Kalksalze, je nach ihrem verschiedenen Ursprunge und je nach ihren verschiedenen Beimischungen, ist. Das basische Salz, der Apatit, fordert 356 Mal so viel Wasser zu seiner Lösung, als dasselbe Salz, künstlich dargestellt. Sollte dieser bedeutende Unterschied in Beimischun-

---

*) Dieser Rückstand entwickelte einen minder starken brenzlichen Geruch, und brannte sich nicht weifs; er war gleichfalls sehr locker.

Die Versuche mit Knochen und Elfenbein mögen die Löslichkeit vielleicht etwas zu gering angeben, da beim Erhitzen der Rückstände etwas Kohlensäure von dem gleichzeitig aus den Knochen aufgelösten, kohlensauren Kalke ausgetrieben worden sein mag. Ich vernachläfsigte diesen Umstand, weil die Löslichkeit solcher schwerlöslicher Körper, welche überdiefs bei verschiedenen Aggregatzuständen so sehr schwankt, überhaupt nicht genau bestimmt werden kann.

**) Als ich mit vorstehenden Versuchen beschäftigt war, kam mir die Note von Dumas sur le transport du phosphate de chaux dans les êtres organisés (Compt. rend. T. XXIII. P. 1018) zu Gesicht. Dieser Chemiker kommt gleichfalls zu dem Schlusse, dafs die Kohlensäure das wahre Auflösungsmittel des phosphorsauren Kalks sei, und dieses Phosphat in das Pflanzenreich führe. Er erklärt hieraus, wie die Knochen sich nach und nach alteriren und, im Boden liegend, in dem mit Kohlensäure beladenen Regenwasser, im thierischen Organismus in dem, an Kohlensäure reichen venösen Blute sich auflösen, und wie der Schmelz der Zähne durch seinen Fluorcalcium-Gehalt die Knochensubstanz gegen die aus den Lungen sich entwickelnde Kohlensäure schützt.

gen, oder im Ursprunge liegen? — Da das basische Salz, im geglühten Zustande 12 Mal so viel Wasser fordert, als das frisch gefällte: so sieht man, dafs die Glühehitze die Löslichkeit bedeutend vermindert, und defshalb könnte man vermuthen, dafs die wahrscheinliche feuerflüssige Entstehung des, in krystallinischen Gesteinen vorkommenden Apatits Antheil an seiner Schwerlöslichkeit habe. Die Bestimmung der Löslichkeit solcher Apatite, welche unzweifelhaft auf nassem Wege entstanden sind, würde vielleicht hierüber entscheiden.

Dafs die thierischen Knochen bei weitem löslicher sind, als der Apatit, ist gewifs eine sehr weise Einrichtung. Der phosphorsaure Kalk eines erwachsenen Ochsens geht in wenigen Jahren aus dem Mineralreiche durch das Pflanzenreich in dieses Thier über. Wären seine Knochen so schwerlöslich, wie der Apatit, so würden sehr lange Zeiträume erforderlich sein, ehe sie wieder in die Ackererde zurückkehrten. Man kann annehmen, ein Knochen von 1 Zoll Dicke, frei auf dem Felde liegend, kommt in 300 bis 400 Jahren mit so viel Meteorwasser in Berührung, dafs seine vollständige Auflösung erfolgen könnte, wenn die Gewässer mit Kohlensäure gesättigt wären. Ein solcher Knochen würde daher, unter dieser Voraussetzung, 100000 bis 142000 Jahre zu seiner vollständigen Auflösung fordern, wenn er so schwerlöslich, wie der Apatit wäre. Die Meteorwasser enthalten indefs nur sehr wenig Kohlensäure; dagegen wird letztere durch die in der Ackererde von Statten gehenden Fäulnifsprocesse geliefert; diese tragen daher gleichfalls zur Auflösung der Knochen bei. Gleichwohl würden unter jenen Voraussetzungen noch bei weitem gröfsere Zeiträume, als jene Berechnungen angeben, zur vollständigen Auflösung der Knochen erforderlich sein.

Setzt man zu einer Auflösung von neutralem phosphorsauren Kalk in kohlensaurem Wasser eine Auflösung von Eisenvitriol: so entsteht ein weifser, etwas ins gelbliche ziehender Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul. Auf gleiche Weise erhält man einen hellgrünen Niederschlag von phosphorsaurem Kupferoxyd, wenn zu jener Auflösung von phosphorsaurem Kalke eine Kupfervitriol-Auflösung gesetzt wird.

Da der Gyps viel leichter löslich, als irgend ein phos-

Digitized by Google

phorsaures Kalksalz in, mit Kohlensäure geschwängertem Wasser ist: so findet der bei vorstehenden Zersetzungen entstehende schwefelsaure Kalk Wasser genug zu seiner Auflösung. Beim Zusatze von löslichen schwefelsauren Salzen zur Auflösung des phosphorsauren Kalkes zeigte sich auch nicht die mindeste Trübung.

Berücksichtigt man, dafs die häufigsten Fundorte des Vivianits oder phosphorsauren Eisenoxyduls in Erzgängen, in Begleitung mit Eisenkies und Magnetkies sind, dafs man ihn im Innern von Bivalven in einem Thoneisenstein-Lager, (*Kertsch* in der *Krimm*) als Ausfüllung von Belemniten und Gryphiten in einer Eisensandstein-Formation, (*Mullica-Hill* und *Allentown* in *New-Jersey*) gefunden hat: so berechtigt einer Seits jene Begleitung von Eisenkies u. s. w. wohl zur Vermuthung, dafs, wie bei jenen Versuchen, der durch Oxydation zu Eisenvitriol gewordene Eisenkies und, anderer Seits, dafs der phosphorsaure Kalk in jenen Versteinerungen die Materialien zur Bildung des Vivianits geliefert haben.

Wie auf Kosten phosphorsauren Kalks in Knochen dieses Fossil entstehen könne, zeigt ein merkwürdiges Vorkommen desselben in einem Schachte der *Scharley-Galmei*-Grube in *Oberschlesien*. In einer Tiefe von 8 bis 9 Lachter fand man nämlich ein menschliches Skelett, wahrscheinlich von einem an Ort und Stelle verunglückten Bergmanne. Bei der Zersplitterung eines Knochens zeigten sich in seinem Innern Krystalle von Vivianit. Diefs veranlafste, einen zweiten Knochen am Oberschenkel durchzusägen, worin man drei frei stehende Vivianitkrystalle und vier andere, welche aus dem Innern herausgefallen waren, fand. Auch im Sägeschnitte bemerkte man blaugraue Puncte, welche gleichfalls kleine Vivianitstücke zu sein schienen. Es fand also auch im Innern der Knochensubstanz eine solche Bildung statt. Wie lange das Skelett dort gelegen haben mag, läfst sich nicht angeben. Der Bergbau zu *Scharley* hatte schon im 13. Jahrhundert begonnen. Nach dem Fundorte ist anzunehmen, dafs es Bergbau auf Bleierz war, als sich das Unglück ereignete, und da dieser, nach geschichlichen Ueberlieferungen, seit beinahe 300 Jahren aufgehört hat: so ergiebt sich hieraus ein hohes Alter jener Knochen. Der alte Bau, in welchem sie gefunden wur-

Digitized by

den, könnte jedoch blofs eine Versuchsarbeit auf Galmei gewesen sein, in welchem Falle sich ein geringeres Alter ergeben würde *).

Das phosphorsaure Kupferoxyd im *Virneberg* bei *Rheinbreitbach* scheint gleichfalls aus gesäuertem Kupferkies entstanden zu sein. Es findet sich hauptsächlich am Ausgehenden des Ganges im Thonschiefer-Gebirge und in der Nähe offener Zerklüftungen, von Ziegelerz, Chalcedon und Quarz begleitet. Das Ziegelerz, ein Gemenge aus erdigem Kupferoxyd und Eisenocher, ist ohne Zweifel durch Umwandlung von Kupferkies entstanden; denn es zeigt Umwandlungs-Pseudomorphosen von letzterem und kommt unter ähnlichen Verhältnissen, wie dieser, und mit ihm vor. Jenes Vorkommen am Ausgehenden des Ganges und in der Nähe von Zerklüftungen weiset deutlich nach, wie die Gewässer, welche phosphorsaure Salze, wahrscheinlich phosphorsauren Kalk, enthielten, von oben herab gekommen sind, sei es, dafs sie dieses Phosphat dem Gebirgsgesteine oder den darin enthaltenen organischen Ueberresten entnommen haben.

Wir haben hier späteren Untersuchungen über die Einführung der Erze in Gangspalten im zweiten Bande vorgegriffen, weil gerade das Vorkommen der Phosphate von Eisenoxydul und Kupferoxyd recht deutlich zeigt, wie Salze dieser Metalloxyde durch phosphorsaure Salze, höchst wahrscheinlich meist durch phosphorsauren Kalk, in jene umgewandelt werden. Liegen bei den secundären erdigen phosphorsauren Salzen die Verhältnisse nicht so klar vor Augen; so gestatten doch jene deutlichen Erscheinungen Schlüsse auf analoge Umwandlungen bei diesen.

Wenn zu einer Auflösung von neutralem oder basisch-phosphorsaurem Kalke in kohlensaurem Wasser Auflösungen von Eisen- und Kupfervitriol gesetzt werden: so sind die Niederschläge aus der Lösung des basischen Salzes, weil es löslicher als das neutrale Salz ist, reichlicher, als die aus der Lösung des letzteren.

---

*) Nach Mittheilungen von Carnall's in einer Sitzung der physikalischen Section der Niederrheinischen Gesellschaft zu Bonn am 3. Dec. 1846.

Digitized by

Beide Auflösungen, sowohl des neutralen als des basischen phosphorsauren Kalks, werden auch durch eine Auflösung von kohlensaurem Eisenoxydul in kohlensaurem Wasser zersetzt. Die geringe Menge des letzteren Salzes, welche sich bildet und auflöst, wenn Eisenfeile mit Wasser übergossen und Kohlensäure durchgeleitet wird, reicht schon hin, jene Zersetzung wahrnehmbar zu machen. Vermischt man die Lösung des kohlensauren Eisenoxyduls mit der des neutralen oder basisch-phosphorsauren Kalkes, und verschliefst man das Gefäfs, um die Ausscheidung des Eisenoxyduls durch Oxydation auf Kosten der Luft zu verhindern: so trübt sich die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit, und in der Auflösung des basischen Salzes entsteht nach mehreren Stunden ein weifser, sich etwas ins gelbliche ziehender Niederschlag. Die freie Kohlensäure in der Flüssigkeit reicht daher nicht hin, das phosphorsaure Eisenoxydul in Auflösung zu erhalten; dieses ist folglich bei weitem schwerlöslicher in kohlensaurem Wasser, als die phosphorsauren Kalksalze und das kohlensaure Eisenoxydul.

Auch Auflösungen von Eisenoxydsalzen werden durch Auflösungen beider phosphorsaurer Kalksalze in kohlensaurem Wasser zersetzt. Es fällt phosphorsaures Eisenoxyd nieder, welches mehr gelblich weifs, als das phosphorsaure Eisenoxydul ist *).

Die gegenseitige Zersetzung des phosphorsauren Kalks und des kohlensauren Eisenoxyduls macht es begreiflich, dafs sich Vivianit nicht blofs aus schwefelsaurem Eisenoxydul, sondern auch aus kohlensaurem bilden könne. Dadurch wird die Sache noch einfacher; denn man braucht in diesem Falle keine vorausgegangene Oxydation von Schwefeleisen anzunehmen, um die Bildung des schwefelsauren Eisenoxyduls zu erklären: kohlensaures Eisenoxydul findet sich fast überall in Gewässern.

*) Chlorbaryum trübt die Auflösung des basisch-phosphorsauren Kalkes, nicht aber die des neutralen Salzes. Basisch-phosphorsaurer Baryt ist daher schwerlöslicher in kohlensaurem Wasser, als basisch-phosphorsaurer Kalk. Schwefelsaure Magnesia trübt weder die Auflösung des basischen, noch des neutralen Kalksalzes, weil die phosphorsaure Magnesia gar nicht schwerlöslich ist.

Tropfen kohlensaure Gewässer *), welche kohlensaures Eisenoxydul enthalten, auf phosphorsauren Kalk, so lösen sie vom Phosphate auf, und es schlägt sich phosphorsaures Eisenoxydul nieder. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs auf diese Weise die Bildung des Vivianits in jenem Menschenknochen von statten gegangen ist.

Wo sich, wie z. B. auf den *Pambas* am *La Plata*, grofse Quantitäten von Knochen finden, mit denen eisenhaltige kohlensaure Gewässer in Berührung kommen, ist die Möglichkeit einer grofsartigen Bildung von phosphorsaurem Eisenoxydul gegeben, welche mit der völligen Auflösung der Knochen endigt. So mag vielleicht das merkwürdige Lager von phosphorsaurem Eisenoxydul, welches Dieffenbach und Hooker **) in den antarctischen Regionen, in der Nähe der Inseln *Pain-de-Sucre* antrafen, entstanden sein.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs das von Fuchs ***) analysirte phosphorsaure Eisenmangan, welches sich bei *Zwisel* im *baierschen Walde* im Granit findet, ein, durch Eisen- und Manganoxydul-Carbonat-haltige Gewässer umgewandelter Apatit sei. Dieses Fossil hat eine dem Apatit gleichmäfsige Zusammensetzung, und hält auch Fluor. Es fand sich bis jetzt nur in krystallinischen Massen mit einem deutlichen, jedoch unvollkommenen Blätterdurchgange. Fuchs vermuthet, dafs es, wie der Apatit, krystallisirt sei, und brachte defshalb dafür den Namen Eisenapatit in Vorschlag. Ist es vielleicht eine Pseudomorphose nach Formen von Apatit?

Kommen umgekehrt kohlensaure Gewässer, welche basisch-phosphorsauren Kalk aufgelöst enthalten, mit Eisenoxydulsilicat in Berührung, so ist wohl zu begreifen, wie durch Zersetzung und Umwandlung desselben in kohlensaures Eisen-

---

*) Damit sind keineswegs wirkliche Sauerwasser gemeint; denn von diesen ist am wenigsten anzunehmen, dafs sie von oben herabfliefsen. Alle Tagewasser enthalten, wenn auch noch so spärliche Quantitäten Kohlensäure, vermöge welcher sie, wie die tägliche Erfahrung zeigt, Minima von kohlensaurem Eisenoxydul aufnehmen können.

**) L'Institut 1845. No. 593.

***) Journ. für pract. Chemie. Bd. XVIII. S. 501.

Digitized by

oxydul, gleichfalls phosphorsaures Eisenoxydul sich bilden kann. Vielleicht dafs sich die Vivianite in basaltischen Gesteinen und in basaltischer Lava auf diese Weise gebildet haben.

Wegen gegenseitiger Zersetzung des phosphorsauren Kalks und des kohlensauren Eisenoxyduls, würden diese beiden Salze in Mineralwassern nicht neben einander bestehen können, sofern das kohlensaure Wasser mit dem ersteren Salze gesättigt wäre. Nach den bisherigen Analysen von Mineralwassern findet aber eine solche Sättigung nie statt; im Gegentheile ist der phosphorsaure Kalk meist nur in äufserst geringer Menge vorhanden. Im *Carlsbader* Wasser z. B. beträgt er, nach Berzelius, nur $\frac{1}{2500000}$; mithin nur $\frac{1}{17}$ bis $\frac{1}{27}$ von der Menge, welche das Wasser vom Apatit bis zur Sättigung aufnehmen kann. Bei einer solchen Verdünnung bleibt ohne Zweifel das phosphorsaure Eisenoxydul im kohlensauren Wasser aufgelöst. Dafs übrigens beim Abdampfen solcher Mineralwasser wirklich phosphorsaures Eisenoxydul entsteht, zeigt das *Carlsbader*; denn das Eisenoxyd, welches Berzelius bei der Analyse erhielt, gab vor dem Löthrohre Phosphoreisen.

Der Raseneisenstein (Limonit) in seinen Abänderungen als Sumpf-, Wiesen- und Morasterz bildet sich, wie schon der Name andeutet, in Sümpfen, worin organische Substanzen faulen. Er ist meist ein Gemeng aus Eisenoxydhydrat mit phosphorsaurem, quellsaurem, quellabsatzsaurem und kieselsaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd. Der Phosphorsäure-Gehalt in diesen Erzen ist sehr veränderlich; er schwankt zwischen 1 und 11 Proc. und rührt ohne Zweifel von organischen Ueberresten her.

Wir kommen auf die sedimentären Raseneisenstein-Bildungen im letzten Kapitel dieses Bandes zurück.

Das häufige Vorkommen der phosphorsauren Magnesia im Pflanzen- und Thierreiche, wenn auch in geringeren Quantitäten, als der phosphorsaure Kalk, dagegen das sehr seltene Vorkommen jenes phosphorsauren Salzes im Mineralreiche nur in den sehr seltenen Fossilien, Wagnerit und Talkapatit, gab die Veranlassung zu folgenden Versuchen, um Processen auf die Spur zu kommen, welche in der Natur stattfinden möch-

Digitized by Google

ten, wodurch phosphorsaurer Kalk in phosphorsaure Magnesia umgewandelt wird.

Kieselsaure Magnesia, dargestellt durch Fällung einer mit Salmiak versetzten Auflösung von schwefelsaurer Magnesia durch kieselsaures Natron, und sorgfältigst ausgewaschen, ist so löslich im Wasser, dafs die Lösung durch phosphorsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak noch sehr merklich, ja dafs sie sogar im Kochen durch kohlensaures Kali etwas getrübt wird.

Ich erwartete defshalb, dafs aus einer solchen Lösung eine im Ueberschusse zugesetzte Lösung von basisch-phosphorsaurem Kalke in kohlensaurem Wasser, bei gleichzeitigem Zusatze von Ammoniak, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen würde. Es entstand aber ein flockiger Niederschlag von demselben Ansehen, wie wenn Ammoniak allein zur Lösung des phosphorsauren Kalks in kohlensaurem Wasser gesetzt wird. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde ein Theil der klaren Flüssigkeit mit etwas Salmiak versetzt und oxalsaures Ammoniak zugefügt, wodurch eine kaum merkliche Trübung entstand. Das Ammoniak hatte daher fast allen phosphorsauren Kalk niedergeschlagen. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde mit phosphorsaurem Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wodurch eine so starke Trübung entstand, wie in der Lösung der kieselsauren Magnesia durch dieselben Reagentien. Bei jenem Versuche bildete sich daher keine phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Dieser Erfolg rührte höchst wahrscheinlich davon her, dafs dieses phosphorsaure Doppelsalz zwar in einer Flüssigkeit, welche phosphorsaures Ammoniak oder phosphorsaures Natron-Ammoniak enthält, nicht aber im Wasser unauflöslich ist.

Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia kann sich also nicht bilden, wenn kohlensaure Gewässer, welche basisch-phosphorsaure Kalkerde enthalten, mit Magnesiasilicate und mit Ammoniak, welches sich etwa in der Dammerde aus faulenden organischen Ueberresten bildet, in Berührung kommen.

Dem zu Folge hat es überhaupt sehr wenig Wahrscheinlichkeit, dafs durch irgend einen directen Procefs die Phosphorsäure von der Kalkerde zur Magnesia übergehen könne. Da aber der phosphorsaure Kalk auf nassem Wege durch

Digitized by Google

alkalische Silicate und Carbonate in phosphorsaure Alkalien zerlegt wird: so können durch letztere phosphorsaure Magnesiasalze entstehen.

Die Vermuthung lag nahe, dafs vielleicht in dem am meisten verbreiteten Phosphorsäure-haltigen Fossil, im Apatit, von dem, höchst wahrscheinlich, nicht blofs die meisten secundären Phosphorsäure-haltigen Fossilien, sondern auch alle phosphorsauren Kalksalze im Pflanzen- und Thierreich abstammen, geringe Quantitäten Magnesia den bisherigen Analysen möchten entgangen sein. Ich prüfte daher Apatite von folgenden Fundorten: von *Schlackenwalde* (den krystallisirten, wie den traubigen, stalaktitischen), von *Ehrenfriedersdorf*, von *Estremadura* (Faserapatit, Phosphorit), von *Arendal*, vom *Laacher-See*, aus einem erratischen Granit in der Gegend von *Berlin* und fand in allen zwar nur geringe, aber deutlich nachweisbare Quantitäten dieser Erde. Im Phosphorit von *Amberg* war die Gegenwart der Magnesia zweifelhaft *).

*) Die Apatite wurden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die Auflösung mit Weingeist präcipitirt, der Niederschlag damit ausgewaschen, und der Gyps auf die bekannte Weise, auf einen Gehalt an schwefelsaurer Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak geprüft. In dem Granit des erratischen Blocks waren die Apatite so fein eingesprengt, dafs sie nicht abgesondert werden konnten. Es wurde daher das Ganze, nach Entfernung des Glimmers, auf obige Weise behandelt. Um sicher zu sein, dafs die Apatite nicht etwa mit kohlensaurer Magnesia verunreinigt waren, wurden sie gepülvert, vorher mit Salzsäure geprüft; es entwickelte sich aber nicht ein Bläschen Kohlensäuregas.

Bei diesen Prüfungen machte ich einige Erfahrungen, die, obwohl sie nur chemische Verhältnisse betreffen, eine Stelle hier finden dürften. Da ich in allen angeführten Apatiten Magnesia fand, welche, meines Wissens, noch nicht in denselben nachgewiesen worden, so prüfte ich das angewandte destillirte Wasser auf einen möglichen Gehalt an Magnesia; denn das Brunnenwasser, welches, in Ermanglung von Regenwasser, destillirt wurde, enthält viele kohlensaure Magnesia. Nach dem Zusatze von phosphorsaurem Ammoniak mit etwas Aetzammoniak, und beim Umrühren und Streichen des Glasstabes auf der innern Seite des Glases, zeigte sich wirklich eine Trübung. Bei näherer Prüfung ergab sich aber, dafs diese Trübung vom abgeriebenen Glasstaube

Digitized by Google

Es gab eine Zeit, wo man, wenn auch nicht alle unorganischen Bestandtheile im Pflanzen- und Thierreiche, doch einige zu den Erzeugnissen der organischen Natur zählte. Dieſs galt namentlich von den Alkalien und von der Phosphorsäure, welche sich theils in der Asche verbrannter vegetabilischer und thierischer Substanzen, theils, die letztere, in den Knochen, als wesentlicher Bestandtheil des unorganischen Gerippes der Thiere finden. Und in der That, vor der Entdeckung der Phosphorsäure durch Klaproth *) und Vauquelin **) im Apatit (1788), und des Kali durch ersteren Chemiker im Leucit (1797) blieb kaum eine andere Vermuthung übrig. Wie weit man damals in der Kenntniſs der Be-

---

herrührte, indem der Glasstab, wegen schneller Abkühlung bei seiner Verfertigung stets härter, als die innere Fläche des Glases, letztere angreift, wie man deutlich sieht, wenn das Glas ausgetrocknet wird. Als die Flüssigkeit mit einem hölzernen Stäbchen umgerührt wurde, trübte sie sich nicht.

Daher wurde die Prüfung der obigen Apatite, unter Anwendung hölzerner Stäbchen wiederholt; es zeigten sich aber doch noch schwache Trübungen. Da sich indeſs ergab, daſs solche Stäbchen aus Tannenholz, bei starkem Rühren destillirtes Wasser etwas trübten: so wurden die Prüfungen zuletzt in Chalcedonschalen mit Chalcedon-Pistills wiederholt. Dieſs scheint die sicherste Prüfungsart zu sein, wenn man nicht überhaupt das Rühren vermeiden will und die zu prüfende Flüssigkeit, nach dem Zusatze von phosphorsaurem Ammoniak, ruhig stehen läſst, bis die Trübung von selbst erfolgt.

Nachdem ich die Prüfung auf Magnesia zuerst auf die gewöhnliche Weise, durch Umrühren mit einem Glasstabe, vorgenommen hatte, wiederholte ich sie, bei Anwendung von hölzernen Stäben, und zuletzt in Chalcedonschalen. Die beiden ersten Prüfungsarten zeigten bei allen Apatiten Trübungen an; beim Phosphorit von *Amberg* waren sie aber schwach, und bei Anwendung einer Chalcedonschale war gar keine Trübung zu bemerken.

Es ist wohl nicht zu zweifeln, daſs bei der bisher üblichen Prüfungsart, die Flüssigkeit mit einem Glasstabe zu rühren, manchmal Magnesia gefunden wurde, wo keine Spur davon vorhanden war. Solche Täuschungen können auch bei den Prüfungen auf Phosphorsäure (S. 699) stattgefunden haben.

*) Bergm. Journ. 1788. Bd. I. S. 296 und Beiträge Bd. IV. S. 198.

**) Journ. des Mines XXXVII. p. 26.

Digitized by Google

standtheile des Mineralreichs zurück war, zeigt die Art, wie Klaproth seine sehr wichtige Entdeckung des Kali ankündigte. Da diese Entdeckungen noch so nahe hinter uns liegen, noch in die Lebenszeit der älteren unter den Mineralogen, Physiologen u. s. w. fallen: so erscheint es bei denjenigen unter denselben, welche den, seit jener Zeit so rasch auf einander gefolgten Entdeckungen weniger rasch folgten, einigermafsen gerechtfertigt, wenn in ihnen noch jetzt manchmal Ideen von Bildung unorganischer Stoffe durch organische Kräfte, oder wenigstens von Umwandlungen eines unorganischen Stoffes in einen andern auftauchen.

Die Gegenwart der Phosphorsäure im Mineralreiche überhebt uns aller solcher Hypothesen. Als der Kreislauf der Gewässer auf Erden begann, begann auch die Auflösung des Apatits und seine Extraction aus krystallinischen Gesteinen. Als später die Vegetation Platz griff, fand sie phosphorsauren Kalk in den Gewässern vor, und aus den Pflanzen ging er in die Thiere über. Nachdem dieses Salz ein Eigenthum des organischen Reichs geworden war, trat ein Kreislauf ein: die phosphorsauren Salze, welche nach der Verwesung organischer Substanzen, übrig blieben, gingen wieder in neue Pflanzen ein und so setzte sich dieser Kreislauf beständig fort, abgesehen davon, dafs durch fortdaurende Auflösung der Apatite u. s. w. fortwährend neuer phosphorsaurer Kalk der Vegetation zugeführt wurde und noch zugeführt wird.

Da die Kohlensäure dem Wasser die Fähigkeit verleiht, den phosphorsauren Kalk aufzulösen, so ist die Auflöslichkeit eigentlich nur auf die vom Wasser absorbirte Kohlensäure zu beziehen. Wasser, welches bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdrucke 1,06 seines Volumens von diesem Gase aufgenommen hat, enthält, dem Gewichte nach, 0,0021 Kohlensäure. Wenn nun, nach S. 722, 1 Th. kohlensaures Wasser 0,00021 Th. Knochenerde auflöst, so fordert 1 Gewichtstheil der letzteren 10 Gewichtstheile Kohlensäure zur Auflösung. Man sieht, dafs keineswegs sehr bedeutende Quantitäten dieser Säure zur Auflösung der Knochen erforderlich sind, und dafs mithin an Stellen, wo sich durch Fäulnifs fortwährend Kohlensäure entwickelt, die Auflösung sehr befördert werden kann.

Digitized by Google

Wir dürfen übrigens nicht übersehen, dafs der phosphorsaure Kalk sich auch in einem Wasser auflöst, welches Kochsalz oder ein Ammoniaksalz enthält, wie wir oben S. 715 gesehen haben. In Wasser, welches schwefelsaures Ammoniak enthält, löst er sich so leicht auf, wie Gyps *). Nach Kuhlmann **) soll er sich auch in Wasser auflösen, welches alkalische Bicarbonate enthält. Aufser kohlensauren Gewässern, werden daher jene, in der Ackererde nie fehlenden Salze gleichfalls auflösend auf phosphorsauren Kalk wirken.

Die thierischen Knochen, in welchen unter allen organischen Substanzen die gröfsten Mengen phosphorsaurer Salze angehäuft sind, widerstehen der Zerstörung am längsten. Wir haben gesehen, dafs ein im Boden liegender Knochen jährlich $\frac{1}{21}$ bis $\frac{1}{15}$ Linie an seiner Dicke verlieren würde, wenn die niedergehenden Meteorwasser ganz mit Kohlensäure gesättigt wären, und sich mit phosphorsaurem Kalke vollständig sättigten. Anders verhält es sich freilich, wenn der Knochen an einer Stelle liegt, wo ihn nicht blofs die unmittelbar herabfallenden Meteorwasser treffen, sondern wo letztere, wie im Bette eines Baches, zusammenfliefsen, und der Knochen also mit einer bei weitem gröfseren Menge Wassers in Berührung kommt, als mit einer Wassersäule von 3 Fufs Höhe, welche wir als jährlichen Niedergang der Meteorwasser angenommen haben.

Der phosphorsaure Kalk, welcher während einer vierteljährigen Vegetation aus dem Boden in das Gras übergeht, kommt mit demselben, wie wir beispielsweise nehmen wollen, in den Organismus eines Kalbes. Ein Theil davon geht mit den Excrementen fort und kehrt in die allgemeine Circulation wieder zurück; ein anderer wird aber zum Wachsthume der Knochen des Thiers verwendet. Wird das zum Ochsen gewordene Kalb nach drei Jahren geschlachtet und zerstreuen sich seine Knochen auf eine Boden-Fläche von solcher Gröfse, dafs sie von den darauf niedergehenden Meteorwassern innerhalb $3\frac{1}{4}$ Jahren wieder aufgelöst werden können: so wird die allgemeine Circulation nicht gestört; denn

*) Liebig a. a. O. S. 158.

**) Compt. rend. T. XVII. p. 1124.

Digitized by

in demselben Zeitraume, innerhalb welchem der phosphorsaure Kalk der Ackererde entzogen wurde, kehrt er wieder in dieselbe zurück. Wäre die Fläche Landes, welche das Futter dem Ochsen liefert, gleich der, die zur Auflösung der Knochen durch die niedergehenden Meteorwasser erforderlich ist, und würden seine Excremente während seiner Lebensdauer derselben Fläche zugeführt: so würde die Circulation des phosphorsauren Kalkes nicht gestört. In der Wirklichkeit sind indefs die Verhältnisse anders: ein Theil des durch die Meteorwasser aufgelösten phosphorsauren Kalks wird von den abfliefsenden Gewässern fortgeführt und gelangt in das Meer.

Wären die Knochen so schwerlöslich, wie der Apatit: so ist klar, dafs, unter übrigens gleichen Umständen, zu ihrer Auflösung eine 356 Mal so grofse Fläche, als bei ihrer jetzigen Auflöslichkeit erforderlich wäre. Die Bodenfläche, welche, während der Lebensdauer des Ochsens, ihm Futter lieferte, würde also, unter diesen Verhältnissen, nur $\frac{1}{356}$ von dem phosphorsauren Kalke zurückerhalten, welcher ihr durch dieses Futter entzogen wurde. Das Gleichgewicht würde mithin gestört werden, und wenn jene Bodenfläche das zur Ernährung eines Ochsens erforderliche Futter fortwährend lieferte: so würde sich der darin enthaltene phosphorsaure Kalk fortwährend vermindern.

Vorhin wurde schon bemerkt, dafs die in den Boden eindringenden Meteorwasser dieses phosphorsaure Salz beständig fort- und in das Meer führen. Dieser Verlust ist unvermeidlich. Er wird aber compensirt, wenn die von umgebenden Höhen herabfliefsenden Meteorwasser neuen phosphorsauren Kalk zuführen. Dafs diefs wirklich geschieht, ist, da die Phosphorsäure so sehr verbreitet in Gebirgsgesteinen ist, unzweifelhaft. Sind die umgebenden Gebirge sedimentäre Formationen, welche phosphorsauren Kalk als Ueberreste zerstörter Organismen enthalten: so kann den Thälern eben so viel, ja noch mehr von diesem Salze zugeführt werden, als jährlich durch die Vegetation verloren geht. Sind hingegen diese Gebirge krystallinische, welche den 356 Mal so schwerlöslichen Apatit enthalten: so werden die Gewässer nur $\frac{1}{356}$ von dem zuführen, was die sedimentären Formationen liefern.

Es mögen übrigens die, die Thäler einschliefsenden Ge-

birge den bei weitem löslicheren phosphorsauren Kalk in den sedimentären Gesteinen, oder den bei weitem schwer löslicheren Apatit enthalten: so ist doch in beiden Fällen die Möglichkeit gegeben, dafs der Verlust, welchen die Thäler an phosphorsaurem Kalke durch die Meteorwasser erleiden, durch die Zuführung von den Höhen ausgeglichen werden kann.

Dafs, ungeachtet der Leichtlöslichkeit der Knochen, im Verhältnifs zu der Schwerlöslichkeit des Apatits, auf dem festen Lande bedeutende Quantitäten phosphorsauren Kalkes für lange Zeiträume der Circulation im organischen Reiche entzogen worden sind und noch entzogen werden, zeigen die Anhäufungen von Knochen an manchen Stellen. Wenn ein Knochen von 1 Zoll Dicke, den Meteorwassern ausgesetzt, in 300 bis 400 Jahren noch nicht aufgelöst wird: so ist klar, dafs Fufs dicke Knochen-Lagen viele Jahrtausende zu ihrer Auflösung fordern. Es kann daher nicht befremden, hier und da grofse Knochen-Niederlagen von Thieren zu finden, welche vor vielen Jahrtausenden gelebt haben. So scheint der ganze Flächenraum der *Pambas* am *La Plata* ein grofses Grab vorweltlicher Thiere zu sein *).

Wurden Knochen in Schlamm und Thon so eingehüllt, dafs sie gegen den Zutritt der Gewässer geschützt blieben, so widerstanden sie der Auflösung. Dasselbe gilt von den Knochen in Höhlen. Wo sie sich in denselben unter zusammenhängenden und mehrere Fufs dicken Lagen von Kalk-Stalagmiten verborgen finden, und wahre Knochenbreccien bilden, sind sie dem Zutritte der Gewässer gänzlich entzogen. Aber auch da, wo sie in loser Erde vorkommen, widerstanden sie weit länger der Auflösung, als unter freiem Himmel; denn die Menge der Gewässer, welche in die nach oben meist geschlossenen Höhlen dringen, ist in der Regel sehr gering gegen die auf gleicher Fläche niedergehenden Meteorwasser. Hier fehlte es also an Wasser, um eine merklich fortschreitende Auflösung der Knochen zu bewirken.

Die oft sehr bedeutenden Kalk-Stalactiten und Stalagmiten in den Höhlen zeigen zwar, dafs im Laufe der Zeiten bedeutende Quantitäten Wassers und mit ihm so viel Kohlen-

*) Darwin's Naturwissenschaftl. Reisen. Th. I. S. 151.

Digitized by Google

säure eindrangen, als zur Auflösung des kohlensauren Kalks aus dem umgebenden Kalksteine erforderlich waren. Wenn man aber den Vorgang bei diesen Kalksinter-Bildungen etwas näher betrachtet: so ist leicht einzusehen, dafs jene Kohlensäure wenig oder gar nicht zur Auflösung der Knochen beitragen konnte. Aus den herabfallenden Tropfen kann sich Kalksinter nur dann niederschlagen, wenn die halb gebundene Kohlensäure und ein Theil des Wassers verdunsten. Beide, welche sich in den Höhlenräumen verbreiten und durch Communication mit der äufsern Luft in diese übergeführt werden, gehen für die Auflösung des phosphorsauren Kalks verloren.

Wenn nicht die unmittelbare Beobachtung in solchen Höhlen zeigte, dafs die Tropfen sehr langsam herabfielen: so würde die Bildung der Stalactiten zu diesem Schlusse führen. Bleiben nämlich die herabsiekernden Tropfen nicht so lange an der Decke, oder an den schon gebildeten Stalactiten hängen, als zur Verflüchtigung des Wassers und der halbgebundenen Kohlensäure erforderlich ist: so können sich keine Stalactiten bilden. Viele Tropfen fallen zwar mit ihrem Gehalte an Bicarbonat auf den Boden; da sie aber hier Stalagmiten bilden, so setzt diefs gleichfalls die Verdunstung des Wassers und der halbgebundenen Kohlensäure voraus. Bei weitem der gröfste Theil der Gewässer und der halbgebundenen Kohlensäure, welche den kohlensauren Kalk zugeführt haben, ist daher durch Verdunstung verloren gegangen. Drang auch an Stellen, wo die Wasserzuflüsse von oben in reichlicherem Maafse zutraten, der gröfste Theil dieser Gewässer in den Boden ein, oder bewirkte er sogar Wasseransammlungen in den Höhlen: so behielt doch dieses Wasser sein Kalkbicarbonat, und die halbgebundene Kohlensäure konnte nicht zur Auflösung der Knochen dienen; es sei denn, dafs ein Austausch zwischen dem kohlensauren und dem phosphorsauren Kalke statt hatte, so dafs jener abgesetzt, dieser fortgeführt wurde.

Nach allem diesen scheint sich die Auflösung der Knochen hauptsächlich nur auf diejenige Kohlensäure zu reduciren, welche sich in Folge der Fäulnifs organischer Ueberreste, namentlich des Knochenknorpels, entwickelte, und auch diese Kohlensäure mag gröfstentheils in den Luftraum der Höhlen übergegangen und von da in die äufsere Luft übergeführt wor-

Digitized by Google

den sein, da, wenn nicht reichliche Quantitäten kalkfreien Wassers von oben zudrangen, wenig von jener Kohlensäure absorbirt werden konnte.

Aus diesen Bemerkungen ergiebt sich, dafs in Höhlen die Verhältnisse zur Conservation der Knochen fast ebenso günstig sind, als in wasserdichten Schichten, worin sie begraben liegen. Wenn sich verhältnifsmäfsig eben so viele Knochen in den Umgebungen der Knochenhöhlen verbreitet hätten, als sich in manchen der letzteren zusammengedrängt finden: so würden jene, unter freiem Himmel liegend, wenn sie auch von Wasserfluthen verschont geblieben wären, doch schon längst von den Meteorwassern aufgelöst worden sein. Bemerkenswerth ist in dieser Beziehung, dafs man nach Espers Zeugnifs, zu seiner Zeit einen grofsen Knochen unter einer Steinplatte auf den Felsen bei *Gaileureuth* fand, und dafs man mehrere andere am Fufse des Berges von *Mokas* beim Pflügen aus dem Boden wühlte *). Von jenem ist es gewifs, dafs ihn die Steinplatte gegen den Zutritt der Meteorwasser geschützt hatte, und diese waren auch nicht dem unmittelbaren Einflufse derselben ausgesetzt.

Da der phosphorsaure Kalk im Elfenbein schwerlöslicher, als der in Knochen ist, so widersteht ersteres, selbst wenn es den Meteorwassern völlig Preis gegeben ist, doch der Auflösung länger, als letztere. Hieraus erklärt sich, dafs verhältnifsmäfsig mehr und häufiger fossiles Elfenbein, als Knochen vorweltlicher Elephanten gefunden werden. Auch der Verbrauch des ersteren in der Technik zeigt, dafs es bei weitem weniger der Zerstörung unterworfen ist, als Knochen. In *Sibirien* an der *Lena* haben sich so grofse Massen fossilen Elfenbeins im Diluvium erhalten, dafs es in grofsen Quantitäten in den Handel kommt.

Fragen wir, ob der phosphorsaure Kalk, welcher durch die fossil gewordenen Knochen dem Kreislaufe in der organischen Natur entzogen wurde, und noch täglich entzogen wird, eine merkliche Gröfse im Verhältnifs zu dem grofsen Vorrath dieses phosphorsauren Salzes in den krystallinischen

*) Goldfufs Acta Academiae C. L. C. Nat. Curios. T. XI. P. II. P. 470.

Digitized by Google

und sedimentären Gesteinen sei: so fehlen uns für den ganzen Umfang des Thierreiches die Data zu einer genügenden Beantwortung dieser Frage. Indefs diejenige Quantität, welche durch die Knochen der Menschen jenem Kreislaufe, wenn auch nicht für immer, doch für lange Zeiträume entzogen wird, läfst sich einer approximativen Calculation unterwerfen.

Führen wir diese Calculation für die 40 Millionen Menschen, welche auf der Bodenfläche von 11456 geogr. Quadratmeilen der deutschen Bundesstaaten wohnen: so finden wir, dafs auf 160064 Quadratfufs Rhein. 1 Mensch kommt. Setzen wir durchschnittlich die Knochenmasse des Menschen zu 10 Pfund: so ist diese Zahl, da sie sich auf das Mittel zwischen erwachsenen Männern und Frauen bezieht, ein Maximum. Darin sind enthalten an phosphorsaurem und kohlensaurem Kalke und phosphorsaurer Magnesia 6,55 Pfund. Setzen wir dafür approximativ ein gleiches Gewicht Apatit: so ergiebt sich, dafs diese 6,55 Pfd. auf jener Fläche von 160064 Quadratfufs eine Schicht von 0,000027 Linie Höhe bilden würden. Wäre *Deutschland* seit Adam's Zeiten von 7000 Millionen Menschen bewohnt gewesen, und wäre nichts von den Knochen derselben in die bebaute Ackererde zurückgekehrt, sondern alles auf den Kirchhöfen begraben geblieben: so würde doch nur eine Apatit-Schicht von 0,189 Linien Höhe der Bodenfläche *Deutschlands* entzogen worden sein. Man sieht, wie selbst die sparsamste Verbreitung des Apatits in den krystallinischen Gesteinen eine unerschöpfliche Quelle phosphorsauren Kalkes für die ganze organische Natur ist.

Welche Quantitäten phosphorsaurer Salze die Quellen auf die Erdoberfläche bringen, zeigen unter andern die *Carlsbader*. Nehmen wir in Berzelius's Analyse den phosphorsauren Kalk und die phosphorsaure Thonerde zusammengenommen für Apatit: so liefern diese Gewässer jährlich 55,6 Pf. von diesem Fossil und diefs reicht hin, um 8½ Menschen ihre Knochen zu liefern. Seit Adam's Zeiten haben diese Gewässer die Knochenerde für nahe 50000 Menschen geliefert.

Uebrigens sind *Carlsbad's* Wasser sehr arm an phosphorsauren Salzen. Es giebt Quellen, welche bei weitem mehr davon enthalten. So finden sich in dem Wasser eines artesischen Brunnens zu *Wildegg* im Canton *Argau* in der *Schweiz*

Digitized by Google

fast 5 Mal so viel phosphorsaure Salze (phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia) in gleicher Wassermenge, als in *Carlsbad's* Sprudel. In dem Wasser eines Bohrbrunnens in der Brauerei von *Combe* und *Delafield*, welches man bei Durchbohrung des Thons im Becken von *London* aus der Kreide erhielt, und das, nach Graham *), ungefähr so viel phosphorsaure Salze, wie *Carlsbad's* Sprudel enthält, geht die Vegetation der grünen Conferven (vielleicht Infusorien?) aufserordentlich schnell von Statten. Es ist wohl einer weiteren Untersuchung werth, ob nicht die günstige Wirkung mancher Gewässer, bei der Bewässerung, von Phosphorsäure herrührt.

Ohne dafs es durch Analysen nachgewiesen zu werden braucht, ergiebt sich von selbst die Nothwendigkeit von der Gegenwart des phosphorsauren Kalkes in allen Gewässern, welche dem Meere zufliefsen. Die Meteorwasser z. B., die durch den zerklüfteten Kreidemergel auf dem Gebirgsrücken bei *Paderborn* (S. 17) dringen, und in den dortigen Flüssen sich vereinigen, lösen, nebst kohlensauren Kalk, phosphorsauren Kalk auf, welcher gewifs zur Fruchtbarkeit der von ihnen bewässerten Niederungen an den Ufern der *Lippe* beiträgt und wovon der Rest in das Meer gelangt. Ungeachtet des fortwährenden Verlustes, welchen jenes Kreidemergel-Gebirge an diesem Kalksalze erleidet, trägt es doch eine ziemlich reiche Vegetation; denn was fortgeführt wird, ersetzt sich durch die fortdauernde Verwitterung des Kreidemergels.

Der dem Meerwasser zugeführte und in ihm durch Clemm **) und Forchhammer ***) nachgewiesene phosphorsaure Kalk ist, wie der auf unsern Feldern, einer beständigen Circulation unterworfen. Er geht in die Seethiere über, und kehrt nach ihrem Tode zum Theil wieder in das Meer-

*) L'Institut 1846. No. 634. Es ist bemerkenswerth, dafs dieses Wasser, im Gegensatze von dem aus dem Bohrloche zu *Grenelle*, (S. 403) ein auffallendes Vorherrschen von Natronsalzen (kohlensaures, schwefelsaures und Kochsalz) gegen die erdigen Bestandtheile, ohne merklichen Kaligehalt zeigt, obgleich beide Bohrlöcher dieselbe Formation, Kreide, durchsetzen.

**) Journ. für pract. Chemie Bd. XXXIV. S. 185.

***) Berzelius Jahresbericht. Jahrg. XXVI. S. 393.

Digitized by

wasser zurück, zum Theil wird er im Sande und im Schlamme des Meerbodens mit den Knochen begraben *).

In der Asche der Seegräser ist gleichfalls immer Phosphorsäure und wahrscheinlich mit Kalk verbunden enthalten. Forchhammer **) fand in allen von ihm analysirten Pflanzen aus der Fucus-Classe phosphorsauren Kalk. Unzählige kleine Crustaceen, besonders aus der Familie der Amphipoden, leben auf den Fucus-Arten der Küsten, und sind millionenweise in den halbverfaulten Haufen dieser Pflanzen, welche die See auswirft, versteckt. Sie entziehen denselben Phosphorsäure und Schwefelsäure, Kalk und Magnesia; denn die Asche der Krabbenschalen besteht, nach seiner Analyse, aus schwefelsaurem Kalk, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia, nebst einer so geringen Menge kohlensauren Kalks, dafs dieser wahrscheinlich von kleinen Seethieren herrührt, welche den Krabben anhängen. Bekanntlich sind die kleineren Crustaceen, unmittelbar oder mittelbar, das Hauptnahrungsmittel für die Fische und Cetaceen; der phosphorsaure Kalk in den Knochen der gröfseren Seethiere ist daher ursprünglich den Seegräsern entnommen. Also auch im Ocean, bemerkt Forchhammer, ist die Phosphorsäure der organischen Wesen durch die Pflanzen in die Thiere übergegangen. Es ist indefs nicht zu bezweifeln, dafs der im Meerwasser selbst aufgelöste phosphorsaure Kalk eben so gut von den Seethieren aufgenommen wird, wie wir und die Landthiere ihn aus unseren Getränken aufnehmen.

Nicht blofs durch die Knochen der Thiere, sondern auch

---

*) Alle löslichen Salze auf Erden müssen sich, nach unwiderleglichen theoretischen Gründen, im Meere vorfinden, und man findet sie auch, wenn man nur darnach sucht. Würde derjenige, welcher weifs, dafs der thierische Organismus phosphorsauren Kalk ebenso wenig, wie irgend einen andern unorganischen Bestandtheil produciren kann, an der Gegenwart jenes Salzes im Meerwasser zweifeln, wenn er an die Myriaden von Seegeschöpfen, welche in demselben wohnen, denkt? Dafs solche Schlufsfolgen stets unwiderlegliche sein werden, zeigen die eben angeführten Analysen in Beziehung auf den phosphorsauren Kalk.

**) Report of the British Association for the Advancement of Science for 1844.

Digitized by Google

durch die Fucus-Pflanzen, welche im Sande und Schlamme des Meeresbodens begraben werden, gehen bedeutende Quantitäten phosphorsauren Kalks im Meere verloren, der jedoch immer wieder durch die zufliefsenden Gewässer ersetzt wird. Es hängt indefs vom Kohlensäuregehalt im Meerwasser ab, ob er für immer in den thierischen Ueberresten vergraben bleibt, oder ob er während ihrer Versteinerung wieder zur Auflösung kommt. Dafs beides geschieht, zeigen die bisherigen Analysen fossiler Knochen.

Die von Bronn *) zusammengestellten Analysen fossiler Fischreste weisen bedeutende Quantitäten phosphorsaurer Kalkerde und Magnesia nach. Die Fischknochen und Zähne im alten devonischen Sandsteine am *Burtneck-See* in *Livland* haben von ihren ursprünglichen Bestandtheilen sehr wenig eingebüfst. Auf der andern Seite zeigen die vergleichenden Untersuchungen, welche Marcel de Serres und L. Figuier **) mit frischen und in der Jetztzeit im *Mittelländischen Meere* versteinernden Muschelschalen, so wie mit den in früheren Formationen petrificirten angestellt haben, dafs die chemischen Veränderungen bei der Versteinerung hauptsächlich in einer Verminderung der thierischen Materie, in einem gänzlichen Verschwinden des phosphorsauren und in einer Vermehrung des kohlensauren Kalkes und des Eisenoxyds bestehen.

Der phosphorsaure Kalk, welcher in den thierischen Ueberresten der sedimentären Formationen vergraben liegt, und der, sofern letztere Meeres-Bildungen sind, vom Meere abstammt, wird, je nachdem das Gestein den Zutritt der Meteorwasser mehr oder weniger gestattet, in kürzerer oder längerer Zeit wieder zur Auflösung kommen. Knochen, welche mit Gewässer gar nicht in Berührung kommen, werden sich natürlich eben so lange unverändert erhalten, wie unorganische Körper unter denselben Umständen; denn aufser kohlensaurem Wasser giebt es keine anderen Agentien, welche ihre Zerstörung in jenen Orten herbeiführen könnten. Es ist daher leicht zu begreifen, wie fossile Knochen in sedimentären

*) Geschichte der Natur. Bd. II. S. 680.

**) Compt. rend. 1846. T. XXII. p. 1050.

Digitized by

Gesteinen bald mehr, bald weniger, bald gar keinen phosphorsauren Kalk enthalten.

Was von den fossilen Knochen der Seethiere bemerkt wurde, gilt auch von denen der Landthiere. So fanden Apjohn und Stokes in fossilen Knochen aus einer untergegangenen riesenhaften Elendthier-Art aus *Irland* 43,45 Proc. phosphorsaurer Kalkerde und Magnesia, ja sogar noch 48,87 Proc. thierischer Materie. Nach Lassaigne enthalten die fossilen Zähne vom Bären, Ursus spelaeus, und vom Anoplotherium phosphorsauren Kalk als vorherrschenden Bestandtheil. Dagegen fand v. Bibra *) in fossilen Knochen, wahrscheinlich von Säugethieren aus der untersten Schicht des Keuperkalkes von *Schwebheim* bei *Schweinfurt*, auch nicht eine Spur von Phosphorsäure. Aufser 4 Proc. Kalk ist nichts von der ursprünglichen Mischung mehr vorhanden; der vorwaltende Bestandtheil ist 63 Proc. Thonerde.

Nicht allein die festen Theile thierischer Ueberreste in den sedimentären Formationen sind es, welche mehr oder weniger phosphorsauren Kalk enthalten; alles Organische: Thierisches wie Vegetabilisches, enthält phosphorsauren Kalk und andere Phosphate, welche nach der Zerstörung durch Fäulnifs zurückbleiben. Alle sedimentären Gesteine, wenn sie auch keine sichtbaren organischen Ueberreste, keine Versteinerungen enthalten, müssen phosphorsauren Kalk einschliefsen. Durch sorgfältige Untersuchungen hat man auch in ihnen Phosphorsäure, wenn auch meist in sehr geringen Mengen, gefunden, und man wird sie in allen finden, wenn man nur darnach sucht; denn es ist bekannt, dafs, bei chemischen Analysen von Gesteinen, geringe Quantitäten phosphorsaurer Erden leicht entgehen können.

Forchhammer's **) interessante Analysen der Aschen der Fucus-Arten weisen eine reiche Quelle von Phosphorsäure in diesen Meeres-Pflanzen nach. Im Mittel von 15 Analysen derselben aus den verschiedensten Gegenden, von *Grönland* bis zum Aequator und zum *Cap der guten Hoffnung*, und aus den verschiedenen Familien dieser Pflanzen-Classe, beträgt

*) Journ. für pract. Chemie. Bd. XII. S. 172.

**) Journ. für pract. Chemie. Bd. XXXVI. S. 385.

Digitized by Google

der phosphorsaure Kalk 1,09 Proc. Die Verbreitung der Fucoiden in den sedimentären Formationen, wie namentlich in der Grauwacke, ist ohne Zweifel viel gröfser, als man bisher geglaubt hat, da die Seegräser ihre Gestalt nur unter sehr günstigen Verhältnissen bewahren, und da die Geologen im Allgemeinen diesen unbestimmten Pflanzen nur geringe Aufmerksamkeit schenken. Formationen, welche keine thierischen Ueberreste, wohl aber Fucoiden enthalten sollten, müssen daher reich an Phosphorsäure sein. Hieraus ist auch die vortheilhafte Wirkung des verfaulenden Seegrases auf die Vegetation erklärlich, welches die in der Nähe der Meeresküste lebenden Landleute, die dieses Gras als Dünger auf ihre Felder bringen, schon längst erkannt haben.

In nachstehenden Gesteinen hat man Phosphorsäure wirklich nachgewiesen. So fand Schweitzer *) in der Kreide von *Brighton* phosphorsauren Kalk. Nach den Untersuchungen von Sullivan **) zeigten sich in verschiedenen Varietäten von kohlensaurem Kalke, aus der Umgegend von *Cork*, höchst geringe Mengen Phosphorsäure, gleichfalls im Muschelkalke und im Dolomit, aus der Nähe von *Fulda* in *Hessen-Cassel*, in ersterem mehr, als in letzterem, im Dachschiefer, wie er in *Giefsen* üblich ist, merklichere Quantitäten, in einigen Proben wurde aber Wavellit nachgewiesen, im Flags (wahrscheinlich Mühlsteingrufs) aus dem westlichen *Irland* Spuren, im Schiefer von *Corrigaline* bei *Cork* reichlichere Mengen, im *Old red Sandstone von Cork* nur geringe Spuren. Dafs in gedüngter Ackererde phosphorsaurer Kalk vorhanden sein müsse, versteht sich von selbst ***).

Wir werden später sehen, dafs die meisten Kalkschichten der secundären Formationen auf ähnliche Weise, wie die Korallen-Inseln und Riffe durch organische Thätigkeit kleiner Seethiere aus dem Meerwasser abgeschieden worden sind, und dafs letztere in diesen Sedimenten begraben liegen. Phosphorsaure Salze und organische Materie begleiten demnach den

*) L'Institut.

**) Journ. für pract. Chemie. Bd. XXXVI. S. 250.

***) Richard Phillips jun. ebendas. S. 19.

Digitized by Google

kohlensauren Kalk, und daher die grofse Fruchtbarkeit des Kalkbodens.

Nach den Untersuchungen der Kalkkorallen von Silliman *) ist ihre Zusammensetzung:

	Poriten	Madrepo-ren	Pocillo-poren	Astreen.
Kohlensaurer Kalk	89,9–95,4	92,8–95,1	93,6–95	91,1–96,6
Phosphate u. Fluorüre	0,7– 2,1	0,5 0,9	0,6–1,5	0,3– 2,1
Organische Materie	2,1– 9,4	4,3– 6,6	3,5–5,6	3,2– 8,3

Aus diesen Bestandtheilen erklärt sich die aufserordentliche Fruchtbarkeit auf den Korallen-Inseln: eine Fruchtbarkeit, wie sie auf dem Festlande fast nie angetroffen wird.

H. Rose's **) Untersuchungen der Infusorien (Räderthiere) haben gleichfalls ganz unläugbare Anzeigen von phosphorsaurem Kalke nachgewiesen.

Seitdem Gewässer auf der Erde circuliren, sind Absätze da erfolgt, wo jene sich sammelten. Aller phosphorsaurer Kalk, der in den ersten Perioden blofs aus krystallinischen Gesteinen, später, nachdem sich jene Absätze aus dem Meere erhoben hatten, auch aus diesen ausgelaugt worden, wurde dieser allgemeinen Wassersammlung zugeführt, wie diefs noch heut zu Tage geschieht. So lange, als noch krystallinische Gebirge auf der Erdoberfläche vorhanden sein werden, wird immerfort neuer phosphorsaurer Kalk zu dem vorhandenen kommen, und sein letzter Absatz wird immer im Meere sein. Der phosphorsaure Kalk, welcher in den Sedimenten begraben wird, ist das Aequivalent von dem, was die Gewässer fortwährend zuführen.

Sollten einstens alle krystallinischen Gebirge von der Erdoberfläche verschwinden, sollten keine neuen aus dem Innern der Erde mehr hervorkommen, sollte das feste Land nur noch aus sedimentären Formationen bestehen: so würde doch noch fortwährend phosphorsaurer Kalk dem Meere zugeführt; nur würde dann die Menge des in Circulation begriffenen eine abgeschlossene sein. Grofse, ungeheuer grofse, Zeiträume

*) L'Institut 1846. No. 674.

**) Poggend. Annal. Bd. XXXII. S. 575.

Digitized by Google

sehen wir allerdings voraus, ehe alle Berge in Folge der Wasser-Circulation geebnet sein werden; indefs es ist keine unendliche Zeit. Wir müfsen uns daher mit dem Gedanken einer Wiederkehr von Verhältnissen, wie sie ohne Zweifel in den frühesten Perioden unserer Erde bestanden hatten, einer wiederkehrenden gänzlichen Bedeckung der Oberfläche durch das Meer, vertraut machen. So wie aber unsere jetzigen unkrystallinischen Gebirge, die offenkundigsten Zeugen sedimentärer Bildungen, aus dem Meere sich erhoben haben: so werden sich einstens die unter unsern Augen entstehenden Sedimente, in denen der Ueberschufs an phosphorsauren Salzen und organischen Ueberresten aufgespeichert ist, über das Meer erheben, und neuem organischen Leben Ursprung geben.

Betrachten wir die Verhältnisse der in das Pflanzenreich übergehenden Bestandtheile des Apatits etwas näher.

Die Apatite enthalten sehr veränderliche Quantitäten von Chlor (S. 488). Sofern ihre Substanz in die Pflanzen übergeht, kann man nicht fragen, wohin kam das Chlor; denn es gehört zu den grofsen Seltenheiten, dafs in einer Pflanzenasche dieser Stoff, an Natrium oder an Kalium gebunden, fehlt.

Wie sieht es aber mit dem Fluor aus? — Durchläuft man die Zusammenstellung der Analysen von Pflanzenaschen in Liebig's Chemie, in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie *): so findet man auch nicht eine einzige Asche, in welcher Fluor als Bestandtheil angezeigt wäre. Hieraus möchte man schliefsen, dafs dieser Salzbilder dem Pflanzenreiche völlig fremd sei, und vom Apatit, ehe dessen Bestandtheile in die Pflanzen eingehen, abgeschieden werde. Gleichwohl haben wir gesehen (S. 494), dafs Will und Wilson die Gegenwart von Fluor in Pflanzen jüngst nachgewiesen haben **). Es ist daher nicht zu zweifeln, dafs es bei einer

*) Neueste Aufl. S. 328—353.

**) Sprengel wies schon auf die wahrscheinliche Existenz des Fluors im Pflanzenreiche hin; er glaubte aber, es existire darin in einem Zustande der Verbindung, dafs es sich durch die, zur Verbrennung der kohligen Bestandtheile der Pflanzen nöthige Hitze zerstreue, und dafs es nicht durch das gewöhnliche Verfahren entdeckt werden könne. Daubeny bemerkt mit Recht, wie man,

Digitized by

Revision der bisherigen Pflanzenaschen-Analysen, in vielen Pflanzen gefunden werden wird, wenn man auf diesen, wahrscheinlich in äufserst geringen Mengen vorkommenden Salzbilder die Aufmerksamkeit richtet. Es ist möglich, dafs er, wie so äufserst häufig im Mineralreiche und in Quellen neben Phosphorsäure, eben so häufig neben dieser in Pflanzen gefunden werden wird.

Dafür scheint die Gegenwart des Fluors im Thierreiche und namentlich in den Knochen der sowohl von Pflanzen (Ochsen) als von Pflanzen und von Thieren (Menschen) sich nährenden Geschöpfe zu sprechen. Ueberdiefs fand Middleton (S. 492), dafs dieser Stoff nicht blofs auf die Knochen der Säugethiere beschränkt ist, sondern auch in denen der Vögel und Reptilien, so wie in den Schalen der Mollusken vorkommt.

Indefs liefse sich die Einwendung machen, dafs dieser Salzbilder, da er nach Middleton's Versuchen in verschiedenen Absätzen aus Wasserleitungen, süfsen Quellen u. s. w. vorkommt, dem thierischen Körper durch die Getränke zugeführt werden könnte. Es ist indefs kaum zu vermuthen, dafs ein so constanter Bestandtheil der Knochen und der thierischen Flüssigkeiten des Menschen und der Landthiere von der Zufälligkeit abhängen sollte, dafs gerade Fluor-haltige Flüssigkeiten als Getränke dienen. Dieser Umstand würde gewifs auf die Gegenwart des Fluors in den Pflanzen schliefsen lassen, wenn es nicht, von jenen englischen Chemikern wirklich darin nachgewiesen worden wäre.

Es mag übrigens sein, dafs Fluor, wohl meist als Fluorcalcium, für das Thierreich ein gröfseres Bedürfnifs, als für das Pflanzenreich ist, und daher in diesem in viel geringeren Mengen, als in jenem vorkommt. Die vielen, namentlich im chemischen Laboratorium zu *Giefsen* angestellten Analysen von Pflanzenaschen, in denen, wie bereits bemerkt, kein Fluor

---

wenigstens in denjenigen Pflanzen, welche vielen phosphorsauren Kalk enthalten, Spuren davon vermuthen müsse. Er konnte aber keine merkliche Aetzung des Glases wahrnehmen, als er die phosphorsauren Erdsalze aus 12 Pfund Gerste mit Schwefelsäure erhitzte. Edinb. new philos. Journ. July to Oct. 1844. p. 292.

Digitized by Google

gefunden worden, berechtigen zu dieser Voraussetzung um so mehr, da im Thierreiche Fluorcalcium schon seit langer Zeit nachgewiesen worden ist. Es ist daher denkbar, dafs dieses Salz dem Menschen und den Landthieren in gröfserer Menge durch das Getränk, als durch die Pflanzenkost zugeführt werde; die Seethiere erhalten es gewifs unmittelbar oder mittelbar aus dem Seewasser.

Es ist bemerkenswerth, dafs de Saussure in den Früchten der Rofskastanien, in den Samen der Vicia Faba, im Stroh, in den Körnern und in Kleien von Weizen, im Stengel und Samen von Mais, so wie in Gerstenkörnern, neben phosphorsauren Erden, phosphorsaures Kali gefunden hat. Diese Erscheinung steht isolirt da; es weisen wenigstens alle übrigen Analysen von Pflanzenaschen kein phosphorsaures Alkali nach. Sollte nicht ein Irrthum stattgefunden haben, was man freilich von Th. de Saussure kaum vermuthen kann, so dürfte man eher geneigt sein, auf eine Zersetzung des phosphorsauren Kalks, sei es in der Pflanze, oder im Boden, zu schliefsen, als anzunehmen, dafs phosphorsaures Kali ursprünglich im Boden, namentlich im ungedüngten, vorhanden sei. Meine Versuche (S. 709), wonach phosphorsaurer Kalk in kohlensaurem Wasser aufgelöst, durch eine Auflösung von kieselsaurem Alkali zersetzt wird, indem kieselsaurer Kalk niederfällt und phosphorsaures Alkali in Auflösung bleibt, deuten auf eine solche Zersetzung. Wir wissen wenigstens, dafs jene beiden Salze im Boden sehr häufig vorkommen, und das kieselsaure Kali in den Grasarten zeigt, dafs dieses Silicat in diese, wie in andere Pflanzen übergeht. Sind daher phosphorsaurer Kalk und kieselsaures Kali gleichzeitig vorhanden, so tritt jene Zersetzung im Boden selbst ein: der schwer lösliche kieselsaure Kalk bleibt zurück und das leicht lösliche phosphorsaure Kali wird von den Pflanzen aufgenommen.

Die Magnesia findet sich im Pflanzenreiche in viel gröfserer Menge, als im Thierreiche. In den festen und flüssigen Theilen der Thiere kommt sie stets in viel geringerer Menge, als die phosphorsaure Kalkerde vor.

Bemerkenswerth ist, dafs unter den, 27 neuern Analysen von Pflanzenaschen *), 27 sich befinden, in welchen die Mag-

*) Liebig's Werk a. a. O. S. 342 ff.

nesia den Kalk überwiegt. Beide Erden können natürlich nur der Phosphorsäure zugetheilt werden, während die Schwefelsäure in Verbindung mit den Alkalien anzunehmen ist. Die Aschen, in welchen die phosphorsaure Magnesia den phosphorsauren Kalk überwiegt, rühren vorzugsweise von Samenkörnern her. Dieser Unterschied ist am gröfsten bei den Weizen- und Maiskörnern, so wie bei dem Samen von Pinus sylvestris und Picea und von Datura Stramon., in denen die Magnesia 4 bis 13 Mal so viel, wie der Kalk beträgt. Wenige Samen machen eine Ausnahme von dieser Regel *); beim Hanfsamen beträgt aber der Kalk 27 Mal und beim Leinsamen sogar 118 Mal so viel, als die Magnesia.

In jenen Samen, in denen die Magnesia mehr, als der Kalk beträgt, gleicht sich aber dieses Verhältnifs dadurch wieder aus, dafs die holzigen Theile der Pflanzen eine meist viel gröfsere Menge Kalk, als Magnesia enthalten **).

---

*) Hanf- und Leinsamen, weifser Senf, auch eine Varietät schwarzen, Linsen, Samen von Citrus medica, von Fagus sylvatica und Quercus robur gehören dahin.

**) Nachstehende Uebersicht zeigt diefs

	Magnesia	Kalk
	nach Procenten	
Roggen, Körner	10,13	2,92
„ Stroh	2,41	9,06
Hafer, Körner	7,7	3,7
„ Stroh	4,58	7,29
Pinus sylvestris Samen	15,09	1,86
„ „ Holz	19,76	31,79
Quercus robur Samen	5,57	6,86
„ „ Holz	3,01	50,58

Bemerkenswerth ist die bedeutende Menge Magnesia in den Fucus-artigen Meerespflanzen. Forchhammer (a. a. O.) fand darin im Durchschnitte über 1 Proc. vom Gewichte der getrockneten Pflanze in der Asche. Diese Quantität übertrifft die des Kalks und mag sie wohl noch mehr übertreffen, weil eine nicht unbeträchtliche Menge des durch die Analyse gefundenen Kalks von den zahlreichen kleinen Schalthieren und Korallen herrührt, die dem Seegrase anhängen. Die Schalthiere und Korallen scheinen keine besondere Affinität zu dieser Erde zu haben,

Digitized by Google

Da Holz und Stroh, der Masse nach, bei weitem mehr, als der Samen jener Pflanzen betragen *), so nehmen die Pflanzen ohne Zweifel mehr phosphorsaure Kalkerde, als phosphorsaure Magnesia auf. Es findet nur eine ungleiche Vertheilung dadurch statt, dafs diese vorzugsweise in die Samen übergeht, jene im Holze zurückbleibt. Sollte diefs damit zusammenhängen, dafs die neutrale phosphorsaure Magnesia, welche in den Pflanzen enthalten ist, bei weitem auflöslicher, als die phosphorsaure Kalkerde ist; mithin diese sich früher absetzt als jene?

Verfolgen wir die phosphorsaure Magnesia in das Thierreich, so zeigt sich das merkwürdige Verhältnifs, dafs ungeachtet die gewöhnliche Pflanzenkost des Menschen, das Brod,

---

und da sie beständig fort durch die Gewässer dem Ocean zugeführt wird: so möchte ihre Menge darin im Zunehmen begriffen sein. Die Fucus-artigen Pflanzen absorbiren jedoch einen Theil dieser Magnesia und setzen ihn in den Schichten, welche ihre unorganische Bestandtheile aufnehmen, in so weit sie unlöslich sind, ab.

An welche Säure die Magnesia im Seegrase gebunden ist, kann man aus der Analyse nicht ersehen; denn es läfst sich diefs überhaupt nicht ermitteln. Da indefs Forchhammer in der Asche der Krabbenschalen phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia fand, und die unzähligen kleinen Crustaceen auf den Fucus-Arten der Küsten millionenweise in den halb verfaulten Haufen dieser, vom Meere ausgeworfenen Pflanzen leben: so entziehen sie denselben jene unorganischen Bestandtheile. Diesem gemäfs möchte wenigstens ein Theil der Magnesia in den Fucus-Arten an Phosphorsäure gebunden sein.

Was die Zersetzung der Magnesiasalze im Meerwasser betrifft, so beziehen wir uns auf das, was oben (S. 571) hierüber bemerkt worden.

*) Wäre in den Analysen der Pflanzenaschen das Verhältnifs der Asche zur Pflanze angegeben, so liefse sich, namentlich bei den Cerealien, das Verhältnifs der phosphorsauren Magnesia zur phosphorsauren Kalkerde in der ganzen Pflanze leicht berechnen, da bei dem Getreide das Verhältnifs des Strohs zu den Körnern bekannt ist. Sollten z. B. Körner und Stroh des Roggens gleiche Quantitäten Asche enthalten, so würde sich, da letzteres 2,225 Mal so viel beträgt, als erstere, ergeben, dafs die phosphorsaure Kalkerde in Körnern und Stroh zusammen beinahe 1,5 Mal so viel, als die phosphorsaure Magnesia betrüge.

Digitized by Google

bei weitem gröfsere Mengen phosphorsaurer Magnesia als phosphorsaurer Kalkerde dem Organismus zuführt, dennoch, wie schon bemerkt, die festen und flüssigen Theile des Menschen und der Thiere letzteres Phosphat in bei weitem gröfserer Menge, als ersteres, enthalten. Eine Folge davon ist, dafs die Excremente der Menschen und der sich von Getreide, wenigstens theilweise nährenden Thiere, eine viel gröfsere Menge phosphorsaurer Magnesia, als phosphorsaurer Kalkerde enthalten müssen. Gleichwohl fand Berzelius in denen des Menschen 2 Mal so viel phosphorsaure Kalkerde, als phosphorsaure Magnesia *). In seiner Analyse des Harns des Menschen giebt er die Menge der beiden Phosphate zusammen an; Lecanu und Lehmann sind diesem Beispiele in ihren zahlreichen Harn-Analysen gefolgt. Nur v. Bibra's **) Analyse des Harns vom Hasen giebt die relativen Quantitäten der phosphorsauren Magnesia, und der phosphorsauren Kalkerde an. Nach derselben beträgt erstere fast 2 Mal so viel, als letztere, und zeigt also wenigstens bei diesem Pflanzenfresser eine viel gröfsere Ausscheidung der phosphorsauren Magnesia, als der phosphorsauren Kalkerde. Unter den von Liebig (a. a. O. S. 359—366) zusammengestellten Analysen des Guano sind es nur die von Oellacher, Denham, Smith, Bartels und Völkel, welche beide Phosphate angeben. Nach diesen Angaben beträgt die phosphorsaure Kalkerde stets mehr, als die phosphorsaure Magnesia ***).

*) Er bemerkt, dafs der grofse Gehalt an phosphorsaurer Magnesia vom Brod herrührt, und dafs die Knochen und festen Theile des Menschen im allgemeinen weit weniger davon enthalten, als die der grasfressenden Thiere. Uebrigens erinnert er daran, dafs es nicht ausgemacht sei, ob die Magnesia als phosphorsaures oder als kohlensaures Salz in den Knochen enthalten ist.

**) Annal. der Chemie und Pharmacie. Bd. LIII. S. 98.

***) Ein hiesiger Landwirth, welcher Guano als Düngungsmittel in ziemlich grofsem Maafsstabe anwandte, machte die Erfahrung, dafs das Getreide ungewöhnlich viel Stroh, aber nicht mehr Körner, als das auf anderen, nicht damit gedüngten Feldern gab. Sollte diefs davon herrühren, dafs dieser Dünger bei weitem weniger phosphorsaure Magnesia, wie phosphorsauren Kalk enthält?

Bei künftigen Untersuchungen thierischer Excremente ist sehr zu wünschen, dafs die relativen Quantitäten des Kalk- und

So viel ist gewifs, dafs der Ackererde durch den Dünger bedeutende Quantitäten von phosphorsaurer Magnesia, wenn auch geringere, als vom phosphorsauren Kalk zugeführt werden. Der überwiegende Gehalt der ersteren im Getreide läfst sich daher sehr wohl aus dem Kreislaufe vom Thier- zum Pflanzenreiche und umgekehrt von diesem zu jenem, erklären *). Im ungedüngten Boden, in welchem Pinus sylvestris und Picea wachsen, in deren Samen, wie oben bemerkt, die phosphorsaure Magnesia sehr bedeutend die phosphorsaure Kalkerde überwiegt, verhält es sich freilich anders. Mir ist nicht bekannt, ob man bei diesen Holzarten das relative Verhältnifs der Samen und der jährlichen Zunahme der holzigen

---

Magnesiaphosphats bestimmt werden, da es gewifs von Interesse ist, den Rücklauf dieser Salze in die Ackererde und von dieser in die Vegetation kennen zu lernen. Ja selbst in geologischer Beziehung hat diefs Bedeutung, da die Frage nicht unerörtert bleiben darf, in wie fern die erdigen Bestandtheile des bebauten und gedüngten Bodens durch die Circulation der unorganischen Stoffe im organischen Reiche eine Veränderung erleiden können.

Bemerkenswerth ist der bedeutende Gehalt an phosphorsauren Salzen in der Milch, in derjenigen Flüssigkeit, welche das erste Nahrungsmittel der Säugethiere ist. In der Asche aus derselben beträgt, nach Liebig, (a. a. O. S. 332.) die phosphorsaure Magnesia $\frac{1}{3}-\frac{1}{5}$ vom phosphorsauren Kalke, während sie in den Menschenknochen nur $\frac{1}{15}$ und in den Ochsenknochen $\frac{1}{18}$ von den letzteren beträgt. In den Excrementen der Säugethiere mufs daher so lange, als sie gesäugt werden, viele phosphorsaure Magnesia vorhanden sein.

Dafs sich im thierischen Körper die Magnesia nicht selten in krankhaften Producten anhäuft, zeigen die Harnsteine, in denen bekanntlich die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, gemengt mit basisch-phosphorsaurem Kalke, nächst der Harnsäure, das gewöhnliche Material der Harnsteine ausmacht. Ganz besonders tritt jenes Magnesiasalz in den Thieren hervor, welche sich von Heu- und Hafer nähren. In mehreren Pferden fand man Harnsteine, welche blofs aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestanden, in einem stieg die Menge über 3 Pfund.

*) Es mag sein, dafs die Magnesia im Dünger zum Theil als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia enthalten ist, welches Salz, nach den Versuchen von Boussingault, sehr günstig auf die Vegetation zu wirken scheint (Comptes rendus T. XXI. d. 722.)

Digitized by Google

Theile auszumitteln versucht hat. Dem Anscheine nach möchte aber die Masse der erstern gegen die der letztern sehr unbedeutend sein, so daſs vielleicht in dem ungedüngten Boden, auf welchem jenes Nadelholz wächst, nur eine sehr geringe Menge phosphorsaurer Magnesia, neben phosphorsaurer Kalkerde vorhanden zu sein braucht, um diesen Pflanzen den nöthigen Bedarf von beiden Phosphaten zu liefern.

Diese Betrachtungen, denen wir wegen des Auftretens der phosphorsauren Magnesia im organischen Reiche eine etwas gröſsere Ausdehnung gegeben haben, lassen freilich die Hauptfrage, ob der geringe Gehalt dieses Salzes im Apatit hinreicht, die Verbreitung desselben im Pflanzen- und Thierreiche zu erklären, oder ob Processe gedacht werden müssen, wodurch es aus phosphorsaurem Kalke und Magnesiasalzen sich bildet, noch unentschieden. Sollten solche Processe zum Behufe des Pflanzenreichs im Boden oder in den Pflanzen von statten gehen: so würde es auffallend bleiben, warum phosphorsaure Magnesia als Fossil so selten vorkommt. Analysen der relativen Quantitäten der phosphorsauren Kalkerde und Magnesia im ungedüngten Boden, und Bestimmung dieser Salze in allen Theilen der auf solchem Boden wachsenden Pflanzen, wie namentlich der genannten Pinus-Arten, würden hierüber gewiſs Licht verbreiten.

Bei keiner Substanz zeigt sich der Einfluſs der organischen Natur auf die Bildungen der unorganischen in einem höheren Grade, als bei der Phosphorsäure. Ohne Kenntniſs ihres Kreislaufes im organischen Reiche, kann man die meisten ihrer Bildungen gar nicht begreifen. Die Pflanzen sind die wahren Sammler dieser Säure: sie mehren ihre Menge im uncultivirten Boden, wenn die unorganische Unterlage phosphorsaure Salze enthält, oder Gewässer sie herbeiführen.

Wer kann zweifeln, daſs bei weitem die meiste Phosphorsäure in den phosphorsauren Fossilien der sedimentären Gebirge ihren Kreislauf durch das Pflanzen- und Thierreich genommen hat? — Wie oft mag nicht die Phosphorsäure in den schönen phosphorsauren Kupfererzen diesen Kreislauf wiederholt haben, ehe sie in das unorganische Reich zurückgekehrt ist?

Kaum wird es in den sedimentären Formationen ein se-

Digitized by Google

cundäres Fossil oder irgend ein phosphorsaures Salz geben, welches nicht den Kreislauf durch das Pflanzen- und Thierreich genommen hätte? — Es scheint sogar, als wenn die thierischen Knochen einer directen Umwandlung in Apatit fähig wären: Girardin und Preisser *) berichten wenigstens, daſs unter gewissen, nicht bekannten Umständen, unter dem Einflusse der Fäulniſs, die in der Erde begrabenen Knochen sich in einen basischeren und in neutralen phosphorsauren Kalk umwandeln. Jener krystallisirt auf der Oberfläche und im Innern der Knochen in kleinen, mit der Krystallform des Apatits identischen Prismen (identiques avec la phosphorite cristallisée des mineralogistes) und diese Krystallisations-Tendenz halten jene für die wahrscheinliche Ursache dieser Umwandlung.

Die Alkalien, die Kalkerde, Magnesia, Kieselsäure u. s. w. sind zwar auch in einem beständigen Kreislaufe vom unorganischen Reiche in das organische und von diesem wieder zurück in jenes begriffen; die Pflanzen sind sogar die Sammler der Alkalien für die technische Benutzung derselben; allein was sind diese geringen Mengen, die sich in dem organischen Reiche bewegen, gegen die in der unorganischen Natur aufgespeicherten Massen dieser Stoffe? — Wegen ihrer allgemeinen Verbreitung ist ihr Eintritt in das organische Reich ein leicht zu begreifender Act, und ihre Rückkehr in die unorganische Natur kann nur einen sehr beschränkten Einfluſs auf die unorganischen Massen haben. Jedoch müssen wir eine Erscheinung ausnehmen, in der sich der groſsartigste Einfluſs der organischen Natur und zwar des Thierreichs auf unorganische Bildungen äuſsert: die Bildung der kieseligen und kalkigen Sedimente durch organische Thätigkeit, wovon im letzten Kapitel die Rede sein wird.

*) Compt. rend. T. XV. No. 15. p. 721.

Resultate der Untersuchungen über das Vorkommen der Phosphorsäure-haltigen Fossilien und der phosphorsauren Salze im Mineral-, Pflanzen- und Thierreiche, über ihre Bildung und ihren Uebergang aus einen Reiche in das andere.

1) Phosphorsäure ist im Mineralreiche ungemein verbreitet: sie kommt in sehr vielen krystallinischen und in allen sedimentären Gesteinen, wenn auch häufig nur in äufserst geringen Mengen, vor.

2) In allen von Boussingault untersuchten phosphorsauren Fossilien fand sich nur gewöhnliche Phosphorsäure, nicht Pyrophosphorsäure.

3) Bei weitem das häufigste Vorkommen des Apatits in krystallinischen Gebirgsarten spricht für seine primäre Bildung; in manchen sedimentären Gesteinen erscheint er aber als Absatz aus Gewässern.

4) Monazit, Amblygonit, phosphorsaure Yttererde und wahrscheinlich auch Edwardsit sind primäre Bildungen.

5) Der Apatit ist die Hauptquelle für die Bildung der secundären phosphorsauren Fossilien.

6) Wavellit, phosphorsaure Thonerde, Lazulit, Kalait und Wagnerit sind secundäre Bildungen.

7) Fluorüre begleiten sehr häufig die phosphorsauren Fossilien. Die ersteren scheinen überhaupt eine grofse Neigung zu haben, sich mit den letzteren, namentlich mit der phosphorsauren Kalkerde, zu verbinden.

8) Phosphorsaure Kalkerde, in kohlensaurem Wasser aufgelöst, wird durch kieselsaure Alkalien in kieselsauren Kalk und phosphorsaure Alkalien, durch kohlensaure Alkalien in kohlensauren Kalk und phosphorsaure Alkalien, durch Fluornatrium in Fluorcalcium und phosphorsaures Natron zersetzt.

9) Die Fällung der phosphorsauren Kalkerde aus einer Auflösung in kohlensaurem Wasser durch Ammoniak findet wahrscheinlich in der Dammerde statt.

10) Phosphorsaurer Kalk und kieselsaure Alkalien zersetzen sich in der Glühehitze nicht, oder doch nur höchst unbedeutend. Die Verwandtschaften kehren sich daher in der Glühehitze um.

Digitized by Google

11) Basisch-phosphorsaurer Kalk, mit Granit bis zum Zusammensintern erhitzt, wird nicht zersetzt.

12) Kieselsaurer Kalk und phosphorsaures Natron zersetzen sich in der Glühehitze.

13) Sind krystallinische Gesteine, welche Apatit enthalten, auf plutonischem Wege entstanden, so mufste sich dieses Fossil nach der krystallinischen Erstarrung bilden.

14) Wären jene Gesteine auf nassem Wege entstanden, so würden sich phosphorsaure Alkalien gebildet haben.

15) Phosphorsaure Thonerde und kieselsaures Alkali können auf nassem Wege nicht neben einander bestehen. Der Wavellit kann daher nicht aus Thonerdesilicat und, wahrscheinlicher Weise, auch nicht durch gegenseitige Zersetzung von kieselsaurer Thonerde und phosphorsaurem Kalke entstanden sein.

16) Phosphorsaure Thonerde und phosphorsaures Eisenoxydul sind sehr schwerlöslich in kohlensaurem Wasser.

17) Der Apatit ist bei weitem schwerlöslicher in kohlensaurem Wasser, als künstlich dargestellter phosphorsaurer Kalk, als Knochen und als Elfenbein.

18) Phosphorsaure Kalksalze, in kohlensaurem Wasser aufgelöst, werden durch Eisen- und durch Kupfervitriol, so wie durch kohlensaures Eisenoxydul, in kohlensaurem Wasser aufgelöst, zersetzt.

19) Vivianit und phosphorsaures Kupferoxyd haben sich wahrscheinlich durch diese Processe gebildet.

20) Es ist sehr wenig wahrscheinlich, dafs durch irgend einen directen Procefs die Phosphorsäure von der Kalkerde zur Magnesia übergehen könne.

21) Phosphorsaure Magnesia kann sich aber aus phosphorsauren Alkalien und Magnesiasalzen bilden.

22) Die Apatite enthalten Magnesia.

23) Phosphorsaurer Kalk löset sich in Wasser, welches Kochsalz oder ein Ammoniaksalz oder alkaliche Bicarbonate enthält.

24) Für die Circulation der Phosphorsäure im organischen Reiche ist es sehr wichtig, dafs die Knochen nicht so schwerlöslich sind, wie der Apatit.

Digitized by Google

25) Die Knochen in den Höhlen und in wasserdichten sedimentären Formationen erhalten sich sehr lange.

26) Der phosphorsaure Kalk, welcher durch die fossil gewordenen Knochen dem Kreislaufe in der organischen Natur entzogen wird, ist eine verschwindende Gröfse.

27) Der phosphorsaure Kalk ist in allen Gewässern, welche dem Meere zufliefsen, und in letzterem enthalten.

28) Der phosphorsaure Kalk im Meere ist einer beständigen Circulation unterworfen.

29) Die Asche der Krabbenschalen besteht aus schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalke und aus phosphorsaurer Magnesia.

30) Phosphorsaure Kalkerde und Magnesia findet sich in fossilen Knochen mehr oder weniger.

31) Fluor findet sich in gröfserer Menge im Thierreiche, als im Pflanzenreiche.

32) Magnesia findet sich in gröfserer Menge im Pflanzenreiche, als im Thierreiche.

33) Magnesia kommt in Samenkörnern in gröfserer Menge, als in holzigen Theilen der Pflanzen vor.

34) Aus dem thierischen Körper mufs sich viel Magnesia ausscheiden.

35) Die Pflanzen sind die wahren Sammler der Phosphorsäure.

36) Die meisten phosphorsauren Fossilien der sedimentären Gebirge haben ihren Kreislauf durch das Pflanzen- und Thierreich genommen.

Das Vorkommen und die Bildung der salpetersauren Salze im Mineralreiche und in Gewässern, welches hier anzureihen wäre, findet im zweiten Bande, nach der Betrachtung der Stickstoff-Verbindungen, eine passendere Stelle, als hier. Salpetersaure Salze erscheinen im Mineralreiche nur als letzte Reste einer untergegangenen Organisation.

Digitized by

Kap. VIII.

Kieselsäure und kieselsaure Salze.

Die Kieselsäure kommt im Mineralreiche, sei es im isolirten oder im, mit Basen verbundenen Zustande, in zwei verschiedenen Modificationen vor.

In der einen ist sie im Wasser, in Säuren und in den meisten Flüssigkeiten in der Regel vollkommen unlöslich. Nur in der Flufssäure ist diese Kieselsäure auflöslich; es scheint indefs nicht, dafs sich die Natur je dieses Auflösungsmittels bedient, um sie aufzulösen. Der Bergkrystall, der Quarz und viele ähnlichen Fossilien bieten Beispiele des Vorkommens dieser unlöslichen Kieselsäure im mehr oder weniger reinen Zustande dar. Diese Unlöslichkeit besitzen auch die Verbindungen dieser unlöslichen Kieselsäure mit Basen. Der Feldspath, der Augit, die Hornblende und eine grofse Zahl ähnlicher zusammengesetzter Silicate gehören zu diesen, im Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen.

In der andern Modification ist sie im Wasser, in Säuren u. s. w. mehr oder weniger auflöslich. Diese Kieselsäure findet sich in Quellen, in Flüssen, im Meere, jedoch meist in sehr geringen Quantitäten aufgelöst, so wie auch im festen Zustande als ein Product der Zersetzung von Silicaten. Die Zeolithe bieten diejenigen Silicate dar, in welchen diese lösliche Kieselsäure gleichfalls angetroffen wird. Diese Fossilien werden auf nassem Wege von Säuren zersetzt, und lösen sich darin vollständig auf, wenn sie hinlänglich mit Wasser verdünnt sind. Einige natürliche Silicate, welche die Kieselsäure in der unlöslichen Modification enthalten, wie z. B. die Granaten, gehen durch Schmelzen in lösliche Silicate über.

Digitized by

Es scheint, dafs in den auf nassem Wege gebildeten, wasserhaltigen Silicaten die Kieselsäure nach und nach, wenn auch nicht völlig, in die unlösliche Modification übergehen, doch dieser sich nähern könne. So machte Kersten bei Untersuchung mehrerer gallertartiger Producte des Mineralreichs *) die Bemerkung, dafs sich, bei Behandlung derselben mit Säuren, die Kieselerde in einem eigenthümlichen Zustande ausschied, so dafs es meist zweifelhaft blieb, ob sie mechanisch eingemengt oder chemisch gebunden war. Sie gelatinirte nicht, war aber auch nicht sandig: sie stand zwischen gelatinöser und höchst fein zertheilter sandartiger Kieselsäure. Auch v. Kobell **) fand, dafs der Chonikrit von concentrirter Salzsäure ziemlich leicht zersetzt wird, dafs sich aber die Kieselsäure, ohne Gallerte zu bilden, feinerdig abscheidet. Bei einiger Mühe würde man wohl mehrere Erfahrungen dieser Art sammeln können.

Es ist wohl denkbar, dafs der Uebergang eines auf nassem Wege gebildeten, durch Säuren zersetzbaren wasserhaltigen Silicats in eine von Säuren nicht mehr zersetzbare Verbindung allmählig erfolgt, so dafs die Kieselsäure verschiedene Stufen zwischen dem gallertartigen und sandartigen Zustande durchläuft. So wie beim Abdampfen der aufgeschlossenen und in Säuren aufgelösten Silicate dieser Uebergang plötzlich erfolgt, so mag es wohl geschehen, dafs er im Mineralreiche erst nach einem langen Zeitraume von statten geht. Die Kieselsäure in den Quarzgängen, unstreitig ein Absatz aus Gewässern, behielt gewifs noch lange Zeit nach demselben ihren, in Wasser löslichen Zustand bei, bis sie endlich darin ganz unlöslich wurde.

Wie sich der Zustand der Kieselsäure sowohl in primären als auch in secundären Silicaten durch spätere Einwirkungen ändern kann, zeigt eine von Döbereiner ***) gemachte Beobachtung. Als er verwitterten Kieselmagnesit mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure behandelte, löste sich derselbe vollständig auf und erst beim Abdampfen schied sich

*) Schweigg. Journ. Bd. LXVI. S. 38.

**) Journ. für pract. Chemie Bd. II. S. 51.

***) Schweigg. Journ. Bd. XIII. S. 328.

gallertartige Kieselsäure aus; beim derben Kieselmagnesit blieb aber die Kieselsäure unaufgelöst zurück.

Kieselsäure, welche im Wasser oder in Säuren gelöst ist, wird beim Abdampfen des Auflösungsmittels unlöslich. Der oben (S. 711 u. 715) angeführte Fall, dafs kieselsaures Natron, durch Schmelzen in eine glasige Masse umgewandelt, von heifsem Wasser vollständig aufgelöst wurde, zeigt, wie unter solchen Umständen die Kieselsäure ihre lösliche Modification bewahren könne.

Im trocknen Zustande, so wie auch in mehreren Fossilien, wie in den Opalen, enthält die Kieselsäure einen Antheil Wasser, den sie beim Glühen fahren läfst. Dieses Wasser scheint indefs nicht in bestimmten Mischungsverhältnissen vorhanden zu sein, und ist daher nicht als Hydratwasser, sondern nur als hygroskopisches zu betrachten.

Bei gewöhnlicher Lufttemperatur ist die Kieselsäure die schwächste aller Säuren. Sie löset sich beim Kochen in kohlensauren Alkalien auf, ohne daraus die Kohlensäure auszutreiben. Aber bei hohen Temperaturen treibt sie alle flüchtigen Säuren, selbst die Schwefelsäure aus.

Ungeachtet sie sehr feuerbeständig ist, so verflüchtigt sie sich doch, wie die Borsäure (S. 670) mit Wasserdämpfen. Jeffreys *) liefs durch einen Fayence-Ofen, worin das zu brennende Gut eine höhere Temperatur, als die Schmelzhitze des Gufseisens hatte, eine grofse Menge Wasserdämpfe streichen, und fand nachher um die Oeffnung des Ofens, aus welcher die Wasserdämpfe wieder herauskamen, mehrere Pfund Kieselsäure in Gestalt eines Schnee's abgesetzt. So werden wohl die meisten Sublimate von lockerer Kieselsäure, die bei verschiedenen metallurgischen Processen erhalten werden, durch Wasserdämpfe bewirkt. Ebenso ist auch die von Gaudin beobachtete Verflüchtigung der Kieselsäure vor dem Knallgasgebläse eine Folge der Wegführung der geschmolzenen Säure durch das Wassergas, welches sich durch Verbrennen des Knallgases bildet.

Es ist indefs sehr wenig wahrscheinlich, dafs sich die

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXIX. S. 255. und Berzelius Jahresb. Jahrg. XXII. S. 90.

Digitized by Google

Natur dieses Mittels bedient, um die Kieselsäure aus dem Innern der Erde zu verflüchtigen. Nichts ist weniger zu vermuthen, als dafs die Kieselsäure in den Quarzgängen und Quarzadern auf diese Weise eingeführt worden sei.

Es giebt, wie schon bemerkt, aufser den Meteorwassern, kaum irgend ein Wasser auf Erden, welches nicht wenigstens Spuren von Kieselsäure enthielte. Dem einfachen Mittel, die Gegenwart der Kieselsäure dadurch zu erkennen, dafs Wasser zur Trockne abgedampft und auf den Rückstand eine Säure gegossen wird, wobei sie, unauflöslich geworden, zurückbleibt, verdanken wir es, dafs unter allen in geringer Menge vorkommenden Bestandtheilen der Quellen keiner weniger entgehen kann, als die Kieselsäure. Da sie sich aus kalten Quellen nur durch Verdunstung des Wassers abscheiden kann: so wird sie in die Bäche, Flüsse und in das Meer übergeführt. So fand auch Pagenstecher *) in 10000 Th. Wassers der *Aar*, bei *Bern*, und des *Rhein's*, bei *Basel*, 0,021 bis 0,027 Th. Kieselsäure, und Forchhammer **) wies sie im Meerwasser nach, worin ihre Menge bis auf 0,003 Proc. steigt.

Bei den Bildungen von Quarzen auf nassem Wege bezieht man sich so häufig auf *Island's* heifse Quellen und ihre Kieselsinter-Absätze. Solche Vorgänge, wie sie dort stattfinden, gehören aber zu den grofsen Seltenheiten, und können daher keineswegs zum Maafsstabe für jene so sehr verbreiteten Bildungen dienen.

Quellen, welche, wie der *Strok*, im ununterbrochenen Sieden begriffen sind, oder wenigstens, wie der *grofse Geyser*, während ihrer Eruptionen Siedhitze haben, (S. 192 u. 194) äufsern gewifs ein stärkeres Auflösungs-Vermögen auf kieselsaure Verbindungen, als kalte oder nur mäfsig erwärmte Gewässer. Die Theorie liefs schon vermuthen, dafs die Temperatur jener Springquellen in der Tiefe, unter dem Drucke ihrer Wassersäulen, 80° R. übersteigen werde. Beobachtungen, welche im Juli 1846 von Descloizeaux und Bun-

*) Meine Wärmelehre S. 124.

**) Berzelius Jahresbericht. Jahrg. 26. S. 393.

Digitized by Google

sen *) angestellt wurden, haben diese Vermuthung bestätigt. Sie fanden, dafs auf dem Grunde des *Geyser's*, in 22 Meter Tiefe, vor den grofsen Eruptionen 102° R. im Maximum, nach denselben 97°,6 im Minimum, und während einer Eruption 99°,4 herrscht **). Im *Strok*, in einer Tiefe von 13,55 Meter beobachteten sie Temperaturen zwischen 90 u. 91°,4 ***). Dafs bei solchen Temperaturen, unter einem Drucke von 2 bis 3 Atmosphären, der Auflösungsprocefs der Kieselsäure kräftiger, als beim Siedpuncte, unter gewöhnlichem Drucke, vor sich gehen werde, ist gewifs einleuchtend. Uebrigens ist nicht einmal entschieden, ob nicht die Gewässer, wenn sie, wie nicht zu bezweifeln, aus noch gröfseren Tiefen durch feine Spalten dem Hauptcanale zugeführt werden, dort eine noch höhere Temperatur haben. Jeden Falls stehen sie dort unter einem viel höheren Drucke; obgleich in der grofsen Wassersammlung, aus welcher das Wasser während einer Eruption herausgeworfen wird, keine höhere Temperatur zu herrschen scheint, als auf dem tiefsten Beobachtungspuncte, da die Temperatur-Beobachtung während der Eruption sogar

*) Comptes rendus T. XXIII. p. 934.

**) Eine Temperatur von 102° R. setzt einen Druck von 2,4 Atmosphären voraus. (Neu-Gehler Bd. II. S. 352.) In 66 Fufs Tiefe ist aber der Druck der Wassersäule ungefähr 2 Atmosphären; dazu der Druck der atmosph. Luft, giebt 3 Atmosphären. Das Wasser kann daher in jener Tiefe nicht im Sieden begriffen sein.

***) Da der *Strok* auf der Oberfläche im beständigen Sieden begriffen ist, so möchte man dasselbe in der Tiefe erwarten. In einer Tiefe von 13,55 Met. herrscht ungefähr ein hydrostatischer Druck von 1¼ Atmosphären, mithin, wenn man den Druck der atmosphärischen Luft hinzurechnet, im Ganzen ein Druck von 2¼ Atmosphären. Unter diesem Drucke siedet aber das Wasser erst bei 100° R. Sollte also das Wasser in jener Tiefe des *Strok* im Sieden begriffen sein, so müfste seine Temperatur mindestens 8°,6 höher sein, als sie von jenen Beobachtern gefunden worden. Dafs in der Tiefe der beiden Springquellen, des *grofsen Geysers* und des *Stroks*, das Wasser keine, dem Drucke entsprechende Siedhitze besitzt, rührt ohne Zweifel von den nothwendiger Weise stattfindenden aufsteigenden Wasserströmen her, welche mehr Wärme fortführen, als von unten zuströmen kann.

Digitized by Google

eine noch um 2°,6 niedrigere Temperatur, als kurz vor derselben gab.

Eug. Robert's *) Beobachtungen auf dem kleinen Gebirge von *Laugarfiall*, ganz nahe am *grofsen Geyser*, haben über den Ursprung der Kieselsäure, welche diese heifsen Quellen in so reichlicher Menge aufgelöst enthalten, Aufschlüsse gegeben. Er fand an diesem Gebirge, welches aus einem graublāulichen Phonolith besteht, deutliche Spuren einer alten und mächtigen Thermalquelle. Er sonderte von ihrem Bassin mit Sorgfalt einige Fragmente ab, deren Teig einer Art Kaolin glich, während an allen anderen Stellen das sehr zähe, der Witterung ausgesetzte Gestein kaum eine Veränderung an der Oberfläche zeigte. Nach einer von de Chancourtois unternommenen Analyse, enthielt der unveränderte Phonolith von *Laugarfiall* 72,3 Proc., der veränderte desselben Felsens nur 65,8 Proc. Kieselsäure. Robert glaubt demnach schliefsen zu können, dafs die in den heifsen Quellen *Island's* aufgelöste Kieselsäure von der theilweisen Zersetzung des Phonoliths, Basanits, Dolerits und anderer Gesteine herrührt, womit das Wasser in Berührung kommt, sei es blofs durch die Wirkung der hohen Temperatur der Wasser, wie in den *Geysern*, oder vielmehr, wie Dumas meint, durch den wiederholten Angriff der Wasserdämpfe auf die erhitzten Wände ihrer Reservoirs. Die Thonabsätze, welche die *Geyser* umgeben, mögen wohl von einer gänzlichen Zersetzung der Gesteine durch dieselben siedenden Wasser herrühren.

Gehören siedendheifse Wasser oder siedendheifse Wasserdämpfe gewifs zu den äufserst seltenen Auflösungs-Mitteln der Kieselsäure, oder Zersetzungs-Mitteln der Silicate: so entsteht die Frage, durch welche andere Agentien wird jene aufgelöst oder werden diese zersetzt?

Im Gebiete der unorganischen Chemie liegt wohl nicht ein einziges Beispiel vor, dafs da, wo heifses Wasser auflösend oder zersetzend wirkt, kaltes Wasser ganz unwirksam ist. In der Regel finden wir zwischen der Wirkung des heifsen und des kalten Wassers nur den Unterschied, dafs jenes schneller und kräftiger wirkt und gröfsere Quantitäten lösli-

*) Compt. rend. No. 19. 8 Nov. 1841. p. 932.

Digitized by Google

cher Stoffe aufnimmt, als kaltes Wasser. Schon dieser Umstand führt zu der Vermuthung, dafs es nichts anderes, als Wasser, heifses oder kaltes, ist, welches die in Gewässern so sehr verbreitete Kieselsäure aufgenommen hat und noch aufnimmt.

Ist es nicht zu bezweifeln, dafs die wasserfreien Silicate, welche die Kieselsäure in ihrer unlöslichen Modification enthalten, primäre Bildungen sind, ist es eben so wenig zu bezweifeln, dafs die wasserhaltigen, die Zeolithe, welche lösliche Kieselsäure enthalten, aus jenen hervorgegangene secundäre Bildungen sind: so könnte es zunächst genügen, die in Gewässern gelöste Kieselsäure von diesen abzuleiten, ohne sich weiter darum zu bekümmern, wie und auf welche Weise die Umwandlung der wasserfreien Silicate in wasserhaltige erfolgt sei. Diefs würde jedoch nicht genügen, weil wir Quellen aus Gesteinen, namentlich aus granitischen, welche keine Zeolithe, nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche, oder doch nur selten und in geringen Quantitäten wasserhaltige Silicate einschliefsen, kommen sehen.

Forchhammer *) fand, dafs Feldspath durch Wasser von hoher Temperatur zersetzt wird. Er behandelte dieses Fossil im Papinischen Topfe. Bei 120° R. war die Wirkung des mit Feldspath gekochten Wassers so deutlich, dafs letzteres auf geröthetes Lackmuspapier reagirte. Diese Wirkung nahm mit steigender Temperatur zu, und bei 177°,6, einem Drucke von 23 Atmosphären entsprechend, war die zersetzende Kraft des Wassers so grofs, dafs er aus der alkalischen Lauge durch Eindampfen mit Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid Kaliumplatinchlorid ausscheiden konnte.

Wenn wir auch nicht dem von Forchhammer daraus gezogenen Schlusse beistimmen können, dafs es wenigstens zum Theil Wasserdämpfe unter hohem Drucke waren, die den Feldspath in Kaolin umgewandelt haben, indem damit der Umstand übereinstimmen soll, dafs vorzüglich die Ränder der Gebirge Kaolinlager zeigen: so ist doch nicht zu zweifeln, dafs das, was heifse Wasserdämpfe vermögen, auch kaltes Wasser, sofern man ihm nur Zeit läfst, hervorzubringen im Stande

*) Poggend. Annal. Bd. XXXV. S. 353 ff.

ist. Jeder Zweifel verschwindet, dafs kaltes Wasser das Agens war und noch ist, welches den Feldspath zersetzt, wenn wir mächtige Lager von Kaolin an Stellen finden, wo an Wasserdämpfe von hoher Temperatur nicht im mindesten zu denken ist.

Die zersetzende Wirkung des Wassers auf Feldspath und auf andere Silicate beginnt stets damit, dafs dieselben Wasser aufnehmen, es chemisch binden und so zu wasserhaltigen Silicaten werden. Die Umwandlung wasserfreier Silicate in Zeolithe, des Feldspaths in wasserhaltiges Kaolin, zeigt diefs ganz entschieden. Aber auch da, wo eine ganze Reihe von Umwandlungen, wie beim Cordierit stattfindet (S. 487), beginnt der Procefs immer mit der Aufnahme von Wasser. Es zeigt sich jedoch manchmal, dafs das aufgenommene Wasser, wenn ein gewisses Ziel in der Umwandlungsreihe erreicht ist, wenn z. B. der Cordierit zuletzt in Glimmer übergegangen ist, wieder verschwindet, oder auf ein Minimum herabsinkt.

Die Wirkung des Wassers wird übrigens durch den Kohlensäuregehalt desselben unterstützt. Keineswegs braucht man indefs hierbei Kohlensäuerlinge im Auge zu haben; gerade die grofsartigsten Processe, die Umwandlung des Feldspaths in Kaolin, gehen gewifs blofs auf Kosten der Tagewasser mit ihrem geringen Kohlensäuregehalt von statten. Die Verwandtschaft der Kohlensäure zu den Alkalien und alkalischen Erden, wodurch Carbonate gebildet werden, ist es, welche die Wirkung des Wassers unterstützt.

In Fällen, wo andere kräftigere Säuren Gelegenheit haben, auf Silicate einzuwirken, sei es bei vulkanischen Eruptionen, wobei sich Schwefligsäure- oder Salzsäuregas, oder bei anderen Processen, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, erfolgen diese Zersetzungen viel schneller und augenscheinlicher. Sehr interessant sind in letzterer Beziehung Sauvage's *) Erfahrungen.

Derselbe untersuchte mehrere tertiäre Gesteine von der Insel *Milo*, und fand sie im Allgemeinen Kieselsäure-haltig und oft von Salzen, vorzugsweise von Kochsalz, durchdrungen.

*) Description géologique de l'île de Milo (archipel grec) in Annal. des mines quatr. sér. T. X. IV. livraison de 1846. P. 69.

Digitized by Google

Sie schliefsen meist einen grofsen Antheil Wasser ein, und mehrere, deren Lagerung in der Mitte der tertiären Schichten nicht zweifelhaft ist, enthalten beträchtliche Quantitäten Alaunstein. Endlich ist die Kieselsäure nicht ausschliefslich als Quarz, sondern, merkwürdiger Weise, oft im gallertartigen, in alkalischen Laugen auflöslichen Zustande, als Hydrat, vorhanden. In 8 Varietäten dieser Gesteine stieg diese Kieselsäure (Silice libre) von 3,8 bis zu 31,6 Proc. In dem Gesteine, worin sich dieses Maximum von gallertartiger Kieselsäure fand, betrug der Quarz nur 29,3 Proc., in einem zweiten waren beide sich gleich, in den übrigen Gesteinen war aber der Quarz stets vorherrschend, und stieg in einem bis auf 80 Proc.

Den Ursprung der meisten dieser Gesteine hält Sauvage nicht für zweifelhaft. Der Alaunstein, so wie die freie Kieselsäure sind die Producte der Zersetzung der Feldspath-Gesteine durch Schwefelsäure, davon man noch Spuren in ihnen findet.

Er spricht an verschiedenen Stellen von sauren und schwefelsauren Dämpfen (vapeurs acides, sulfuriques) ohne sich näher zu erklären, was er damit meint. So führt er ein zu Mühlensteinen verwendetes, in unregelmäfsigen Massen ohne scheinbare Schichtung brechendes, in deutlichen Tuff, jedoch ohne fossile Ueberreste, übergehendes und eckige Stücke von Glimmerschiefer und Gneifs einschliefsendes, poröses Gestein an, welches mit Perlstein und Opal-Schnüren durchzogen ist, wovon einige mit Schwefel und Alaun *) bekleidet sind. Es scheint sich den Trachyten durch ein körniges, verschieden farbiges, mit Alaun und Schwefel imprägnirtes Gestein, welches ohne Zweifel von vulkanischen Gesteinen herrührt, die durch saure Dämpfe angegriffen worden, anzureihen. Aus den mit Schwefel bekleideten Spalten kommen warme Mineralquellen hervor. Von den Alaunstein-haltigen Gesteinen, welche sich noch täglich mitten im Bimsstein-Tuff erzeugen, sagt er, dafs sie einer energischen Wirkung der schwefelsauren Dämpfe unterworfen sind.

---

*) Es ist Kalialaun und setzt daher einen Ursprung aus kalihaltigem Gesteine voraus.

Digitized by

Diese Dämpfe scheinen nichts anderes, als Exhalationen von Schwefelwasserstoffgas zu sein, welches durch Oxydation zu Schwefelsäure wird. Nicht blofs der Schwefel in den Spalten-Wänden deutet auf Schwefelwasserstoff (S. 651); sondern die warmen Salzquellen, welche in der Ebene von *Proto-Thalassa*, theils aus einer ziemlich tiefen Grotte mitten im Tuff, theils aus dem Sande der Küste kommen, zeigen, da sie von starken Schwefelwasserstoff-Entwicklungen begleitet sind, welche Processe dort von Statten gehen. Dieser Schwefelwasserstoff hat ohne Zweifel denselben Ursprung, wie die damit begleiteten Emanationen aus einem Sumpfe, der sich in einiger Entfernung von der, eben defshalb verlassenen, alten *venetianischen* Stadt hinzieht.

Eine erhöhte Temperatur in der Nähe der Oberfläche, in Folge ehemaliger vulkanischer Wirkungen, zeigt sich indefs in der Solfatara am Berge *Kalamo* und in der Alaun-Grotte von *Sainte-Vénérande*. Der Boden jener Solfatara besteht aus einem mit Schwefel, Alaun und Cimolit *) gemengtem Sande. In einigen Decimeter Tiefe ist die Hitze unerträglich, und das Erdreich entwickelt beim Rühren schwere schwefelsaure und Wasser-Dämpfe (letztere wahrscheinlich durch Oxydation des Wasserstoffs des Schwefelwasserstoffs entstanden). Auch die Gesteine am Gipfel des Berges *Kalamo* sind mit Schwefel und schwefligen Dämpfen imprägnirt. Die Alaun-Grotte von *Sainte-Vénérande* liegt mitten im zersetzten und durch die vulkanischen Wirkungen (Schwefelwasserstoff?) fortwährend angegriffenen Tuff. Ihre Wände sind mit Alaun bekleidet und die Temperatur ist in ihr 36° R.

Irren wir nicht, so ist es blofs Schwefelwasserstoffgas, welches, unterstützt durch höhere Temperatur, theils den auf der ganzen Insel *Milo* verbreiteten Schwefel absetzt, theils

*) Dieser Cimolit, welcher sich in der Nähe der schwefelhaltigen Erde und der Trachyte, welche die Solfatara einschliefsen, findet, enthält 66 Proc. gallertartiger Kieselsäure, 25 Proc. Quarz und Thon, so wie etwas Schwefelsäure, Salzsäure und einige Spuren von Alaun und Kochsalz. Ohne Zweifel lieferte letzteres durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure die freie Salzsäure. Sauvage vermuthet, dafs es diese Erde ist, welche die Alten in der Malerei angewendet haben.

Digitized by Google

durch seine Oxydation die Bildung von Alaun, von Gyps, aus kohlensaurem Kalke, theils die Zersetzung der Gesteine und die Ausscheidung der gelatinirenden Kieselsäure veranlafst *).

So mögen es denn auch an anderen Orten, mitten im sedimentären Gebirge und entfernt von irgend einer vulkanischen Wirkung, Schwefelwasserstoff-Exhalationen sein, welche die Ausscheidung gallertartiger Kieselsäure veranlassen.

Im Departement der *Ardennen* bildet eine, unter dem Namen *Gaize* oder *todter Stein* bekannte, ungefähr 300 Fufs mächtige und aufserordentlich zerklüftete Formation das Liegende der Kreide und bedeckt die Thone des Gaults. Sauvage **) fand in ihr 56 Proc. gallertartige Kieselsäure und 17 Proc. feinen Quarzsand. Wahrscheinlich rührt auch diese Kieselsäure von völlig zersetztem Feldspathe her: der Quarzsand läfst auf ein granitisches Gestein, woraus das Sediment hervorgegangen, schliefsen. Könnte es hier nicht auch Schwefelwasserstoffgas gewesen sein, welches, in der Tiefe entwickelt, in jenes Gestein geströmt ist, und in demselben die Zersetzung bewirkt hat? — Die grofse Zerklüftung des Gesteins würde das Einströmen und Durchdringen sehr erleichtert haben. Die Annahme würde keine Schwierigkeit haben, dafs die vorausgesetzten Schwefelwasserstoff-Exhalationen vor der Bedeckung des *Gaize* mitten durch die Kreide-Formation gestrichen wären; denn die Umwandlung des Schwefelwasserstoffs in Schwefelsäure setzt natürlich die Berührung mit der atmosphärischen Luft voraus.

Im nächsten Kapitel werden wir sehen, welche reiche

---

*) Es ist Schade, dafs selbst chemische Geologen, wie Sauvage, sich so unbestimmt in Beziehung auf Schwefel-haltige Gase und Dämpfe äufsern. Es ist ein grofser Unterschied, ob sich irgendwo Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure entwickelt. Der Ursprung und die Bedingungen zur Bildung des einen oder des anderen dieser Gase sind sehr verschieden. Es ist gleichsam ein Losungswort für vulkanische Wirkungen, wenn man von Schwefeldämpfen spricht; gleichwohl können an jene nur Entwicklungen von schwefliger Säure geknüpft sein, während Schwefelwasserstoff-Exhalationen eben so gut im sedimentären, wie im vulkanischen Gebirge Ursprung nehmen. Vergl. Kap. V.

**) Compt. rend. 1846. T. XXII. P. 257.

Digitized by Google

Quelle von Schwefelwasserstoff- und Kohlensäuregas die in sedimentären Formationen begrabenen Fucoiden, während ihrer Zersetzung darbieten, sofern nicht die Gegenwart einer hinlänglichen Menge von Eisenoxyd die Bildung von Eisenkies herbeiführt. Solche Exhalationen fanden ohne Zweifel in früheren Perioden, als der Zersetzungsprocefs solcher pflanzlichen Ueberreste noch nicht vollendet war, in einem viel höheren Grade, als heut zu Tage statt. Durch sie können in jüngeren, zu Tage ausgehenden Schichten Zersetzungen der Gesteine bewirkt worden sein, welche für vulkanische Wirkungen zu halten, die Ultraplutonisten so sehr geneigt sind.

Die Frage, ob die Kieselsäure in den Gewässern als solche, oder in Verbindung mit Basen aufgelöst ist, läfst sich nur beantworten, wenn wir auf die Natur der Gewässer Rücksicht nehmen.

Wir haben gesehen (S. 510), dafs Kalk- und Magnesia-Silicate, im Wasser aufgelöst, durch durchströmendes Kohlensäuregas zersetzt werden; denn dampft man solche Auflösungen zur Trockne ab, so brausen sie stark mit Säuren. Vom Kalksilicate ist es gewifs, dafs es dadurch völlig zersetzt wird, da sogar der im Wasser blofs suspendirte kohlensaure Kalk durch Kohlensäure zersetzt wird. Kohlensäuerlinge, welche aufser der halbgebundenen Kohlensäure, noch so viel freie Kohlensäure enthalten, dafs das Wasser damit gesättigt ist, können daher kein Kalksilicat enthalten und aus ihnen kann sich solches auch nicht abscheiden. Ob dasselbe von der Magnesia gilt, ist noch nicht entschieden. Bei der grofsen Neigung der Magnesia Doppelsalze zu bilden, die sich sogar bei der Fällung der Magnesia aus ihren Salzen durch kohlensaures Kali äufsert, indem nicht reine kohlensaure Magnesia, sondern eine Doppelverbindung aus diesem Carbonate und Magnesiahydrat (Magnesia alba) niederfällt, macht es nicht unwahrscheinlich, dafs in einem Kohlensäuerling eine Doppelverbindung aus Magnesia-Carbonat und Magnesia-Silicat enthalten sein könne. Da solche Verbindungen im Mineralreiche, im quarzigen Magnesit (Gioberlit) wirklich vorkommen: so könnte man diefs zu Gunsten der Existenz jener Doppelverbindung in Kohlensäuerlingen deuten. Die Sache hat indefs in geologischer Beziehung nur einen geringen Werth,

Digitized by Google

da die eigentlichen Kohlensäuerlinge, als Zersetzungsmittel der Silicate, in einem bei weitem geringeren Umfange auftreten, als die süfsen Gewässer, welche blofs die geringe Menge Kohlensäure enthalten, die sie aus der Atmosphäre mit sich führen.

Nach dem ersten Anscheine möchte man vermuthen, dafs kieselsaure Alkalien in Kohlensäuerlingen nicht existiren können, da man bekanntlich die Kohlensäure benutzt, die Pottasche von ihrem kieselsauren Kali zu befreien; wenn aber auch eine Lauge von kohlensaurem Kali mit Kohlensäure gesättigt ist, so wird doch nicht alle Kieselsäure ausgeschieden.

Da jedoch heifse Lösungen kohlensaurer Alkalien Kieselsäure auflösen: so ist nichts gegen die Annahme zu erinnern, dafs in heifsen Mineralwassern, wie z. B. in *Carlsbad's* Thermen, diese Säure im reichlich vorhandenen kohlensauren Natron aufgelöst enthalten sei. Wir werden übrigens später sehen, dafs im Widerspruche mit den bisherigen Annahmen in den chemischen Lehrbüchern, die Auflösung der Kieselsäure in kohlensauren Alkalien mit einer Entwicklung von Kohlensäure begleitet ist *).

Gegen die Möglichkeit der Existenz eines Thonerdesilicats in Kohlensäuerlingen ist nichts zu erinnern; denn da die Kohlensäure keine Verbindungen mit der Thonerde eingeht: so können unzweifelhaft Thonerdesilicate in einem mit Kohlensäure gesättigten Wasser bestehen. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, dafs die geringen Quantitäten Thonerde, welche nicht selten in Mineralwassern gefunden werden, von solchen Thonerdesilicaten herrühren.

Gehen wir davon aus, dafs die Eisenoxydulsilicate in ihrem festen Zustande sogar den stärksten Mineralsäuren widerstehen, wovon weiter unten die Rede sein wird: so möchte man vermuthen, dafs sie auch in Kohlensäuerlingen der Wirkung der Kohlensäure widerstehen können. Dafür spricht auch besonders der Umstand, dafs die Eisenocher-Absätze aus Mineralquellen Kieselsäure enthalten. Dafs diese wirklich mit

*) Nachdem die Seite 760 schon die Presse verlassen hatte, erhielt ich erst Veranlassung, das Verhalten der Kieselsäure zu den kohlensauren Alkalien selbst zu ermitteln, und mich zu überzeugen, dafs die Angaben in den chemischen Werken unrichtig sind.

Digitized by

einem Antheile Eisenoxydul chemisch verbunden ist, ist daraus zu schliefsen, dafs nur durch wiederholte Behandlung der Ocher-Absätze mit Säuren das Eisen ausgezogen werden kann.

Ganz anders sind die Verhältnisse bei süfsen Gewässern, welche nur die geringe Menge Kohlensäure enthalten, die sie aus der Atmosphäre mit sich bringen, oder aus der Dammerde aufnehmen. Diese Gewässer können ohne Hindernifs die Silicate der alkalischen Erden, der Alkalien u. s. w. aufgelöst enthalten. Bei Betrachtung der einzelnen dieser Silicate wird sich ergeben, dafs die der alkalischen Erden bei weitem nicht so unlöslich sind, wie man sie sich gewöhnlich vorstellt. Dafs das Baryt- und Strontiansilicat (von dem man freilich nicht weifs, ob es irgendwo im Mineralreiche existirt) ziemlich löslich im Wasser ist, haben wir schon oben (S. 612 und 638) gesehen.

Wollte man die Bemerkung machen, dafs die Löslichkeit der künstlich dargestellten Kalk- und Magnesia-Silicate nicht maafsgebend für die natürlichen Silicate dieser Erden sein könne: so ist dagegen zu erinnern, dafs allerdings das in irgend einem primären Fossile enthaltene Kalk- oder Magnesia-Silicat so lange, als dieses Fossil seinen ursprünglichen Zustand bewahrt, zu den unlöslichsten Körpern gehört, die wir kennen. Da aber, wie oben bemerkt wurde, die lange fortgesetzte Einwirkung der Gewässer auf alle unlöslichen Silicate darin besteht, dafs dieselben nach und nach Wasser aufnehmen und zu wasserhaltigen Silicaten werden: so gehen sie dadurch in den Zustand unserer künstlich dargestellten wasserhaltigen Silicate über.

Wie in den wasserfreien, so finden wir auch in den wasserhaltigen Silicaten die Verbindungen der Kieselsäure mit den Basen in verschiedenen Sättigungsstufen. Die verschiedenen wasserhaltigen Silicate derselben Basis mögen daher eine sehr verschiedene Löslichkeit im Wasser besitzen, so dafs die für irgend ein künstliches wasserhaltiges Silicat gefundene Löslichkeit nur diesem zukommt. Diefs kann aber nicht als ein Einwurf gegen unsere Schlüsse gelten; denn die Fundorte dieser Silicate deuten entschieden darauf hin, dafs sie Bildungen auf nassem Wege, meist Absätze aus Gewässern sind;

Digitized by

sie müssen daher zur Zeit ihrer Bildung mehr oder weniger löslich gewesen sein.

Ob übrigens irgend eine Substanz im Mineralreiche eine grösere oder geringere Löslichkeit besitzt, ist für geologische Betrachtungen ganz einerlei. Ist sie nur nicht absolut unauflöslich, so kann gegen die Möglichkeit ihrer Bildung auf nassem Wege nichts eingewendet werden: die schwerlöslichsten Substanzen fordern nur grösere Quantitäten Wassers zu ihrer Bildung, als die weniger schwerlöslichen, und jene werden, unter übrigens gleichen Umständen, erst in längeren Zeiträumen in bedeutenden Massen sich absetzen, als diese.

In dem Wasser des *Geysers* wies Forchhammer *) die Gegenwart eines Natronsilicats aus 2 At. Kieselsäure und 1 At. Natron (Natron-Wasserglas) nach. Auch in dem Wasser von *Laugarnefs* auf *Island* fand er ein Natronsilicat.

Dafs in den Gewässern, welche durch die Ackererde dringen und den Pflanzen ihre Nahrung zuführen, Silicate enthalten sind, zeigen die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen.

Es ist längst bekannt, dafs in der Pottasche, welche bekanntlich aus der Asche verschiedener Waldbäume und Kräuter durch Auslaugen erhalten wird, Kieselsäure enthalten ist. Man weifs, dafs dieselbe an Kali oder Natron gebunden, als alkalisches Silicat vorhanden ist. Es mag sein, dafs beim Verbrennen der Pflanzen und beim Calciniren der rohen Pottasche ein Theil des kieselsauren Alkali durch Zersetzung kohlensaurer Alkalien mittelst vorhandener oder zufällig hinzukommender Kieselsäure gebildet wird; jene schon vorhandene Kieselsäure existirte aber gewifs als Silicat, sei es an Alkalien oder an alkalische Erden gebunden, in den Pflanzen.

In allen Grasarten findet sich kieselsaures Kali, welches beim Wässern der Wiesen dem Boden zugeführt und in demselben aufgeschlossen wird. In Gräben und in kleinen Bächen, an Stellen, wo durch wechselndes Wasser die aufgelöste Kieselsäure sich unaufhörlich erneuert, auf kalireichem Letten- und Thonboden, in Sümpfen gedeihen die Equisetaceen, die Schilf- und Rohrarten, welche so grofse Mengen

*) Poggend. Annal. Bd. XXXV. S. 348.

Digitized by Google

Kieselsäure oder kieselsaures Kali enthalten, in der gröfsten Ueppigkeit.

Die Menge von kieselsaurem Kali, welches in der Form von Heu den Wiesen jahrlich entzogen wird, ist sehr beträchtlich. Nach einem Gewitter fand man zwischen *Mannheim* und *Heidelberg* auf einer Wiese eine zusammengeschmolzene glasartige Masse, welche für einen Meteorstein gehalten wurde, aber nichts anderes, als kieselsaures Kali war: der Blitz hatte in einen Heuhaufen eingeschlagen, an dessen Stelle man die zusammengeflossene Asche des Heues fand *). War auch nicht alles Kali in diesem Silicate an Kieselsäure gebunden im Grase vorhanden, sondern zum Theil mit organischen Säuren in Verbindung: so existirte doch gewifs Kalisilicat in demselben.

Nehmen wir beispielsweise die Analyse der Roggenstroh-Asche von Fresenius **), so finden wir darin:

Kali, an Kieselsäure gebunden . .	14,09
Kalk, an Kieselsäure gebunden . .	7,62
Magnesia, an Kieselsäure gebunden .	1,92
Kieselsäure	63,89
	87,52
Uebrige Kali-, Kalk- und Magnesia-Salze u. s. w.	10,48

In dem Roggenstroh betragen demnach das Kali, die alkalischen Erden und die Kieselsäure 87,5 Proc. von allen darin enthaltenen Salzen. War auch nicht vor dem Einäschern die ganze Menge der Kieselsäure an jene Basen gebunden, sondern nur ein Theil der letzteren mit Pflanzensäuren verbunden: so liegt doch die Vermuthung näher, dafs die Kieselsäure, wenn auch nicht ausschliefslich, doch grofsentheils mit Basen verbunden, in löslichen Silicaten, in die Roggenhalme trat, als dafs sie von ihnen als freie Kieselsäure aufgenommen wurde. Kali, Kalk- und Magnesia existiren im Boden nicht im freien Zustande. Es bleibt also nur die Wahl,

*) Liebig die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur. S. 155.
**) Ebendas. S. 329.

Digitized by

dafs sie darin entweder als Carbonate, oder als Silicate vorhanden sind; denn von der Schwefelsäure, Phosphorsäure und vom Chlor müssen wir abstrahiren, da diesen Säuren in der in Rede stehenden Analyse schon die nöthige Menge jener Basen zugetheilt wurde. Gelangen Basen als Carbonate in die Pflanzen, so werden sie ohne Zweifel durch die organischen Säuren zersetzt, und die frei werdende Kohlensäure wird, wie alle von ihnen aufgenommene Kohlensäure, durch Einwirkung des Sonnenlichtes reducirt. Gelangen die Basen als Silicate in die Pflanzen, so werden sie auch von den Pflanzensäuren, wenigstens theilweise zersetzt, und die ausgeschiedene Kieselsäure bleibt theils in den Pflanzensäften aufgelöst, theils geht sie in die Substanz der Pflanzen über. Nach dem Einäschern werden aber die Pflanzensäuren zersetzt und theilweise Kohlensäure aus ihnen gebildet, welche, so wie die vorhandene Kieselsäure sich in die Basen theilt. Daher finden wir in der Pottasche neben Carbonaten Silicate. In der Roggenstroh-Asche führt aber Fresenius keine Carbonate an; in ihr bildeten sich daher beim Einäschern nur Silicate, und die grofse Menge der gefundenen Kieselsäure zeigt, dafs sie unzweifelhaft in Silicaten eingeführt wurde.

Wenn demnach aus den Pflanzenaschen-Analysen nie mit völliger Sicherheit auf die Verbindungen der Basen mit den Säuren, wie sie in den Pflanzen selbst oder gar in dem Boden enthalten sind, geschlossen werden kann: so ist doch nicht zu zweifeln, dafs lösliche Silicate aus diesem in jene übergehen. Diese Existenz von Silicaten in Gewässern, welche schon durch unsere früheren Untersuchungen nachgewiesen worden, ist es, die uns veranlafst hat, die Salze in den Pflanzenaschen in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen.

v. Kobell's *) Versuche über Fällung von Silicaten aus ihrer Auflösung in Salzsäure durch kohlensauren Kalk, wenn sie auch zunächst nur chemisches Interesse darbieten, dürften auch über Erscheinungen im Mineralreiche einige Aufschlüsse geben.

Wird kieselsaures Kali mit Salzsäure übersättigt, so wird die Kieselsäure durch kohlensauren Kalk nicht immer ganz

*) Schweigger's Journ. Bd. LXIV. S. 297.

Digitized by Google

leicht gefällt. Die Flüssigkeit darf nicht gar zu verdünnt sein und muſs erwärmt werden. Die gefällte Kieselsäure löst sich nicht wieder in Säuren auf, sondern bleibt in gallertartigen Klumpen zurück. Ebenso verhält sich die Kieselsäure, welche man aus einer Auflösung von natürlichem kieselsaurem Kalke (Wollastonit) gefällt hat.

Enthält hingegen die Auflösung, aufser der Kieselsäure, noch eine durch kohlensauren Kalk fällbare Base, so präcipitirt sich immer ein Silicat aus dieser Base und der Kieselsäure, und dieses löst sich dann in Salzsäure wieder vollkommen auf und gelatinirt. So wird aus einer Auflösung von geschmolzenem Almandin (Eisengranat, kieselsaure Eisenoxydul-Thonerde) ein Thonerdesilicat gefällt; aus einer Auflösung von Lievrit (kieselsaure Eisenoxydul-Kalkerde) fällt ein Eisenoxydulsilicat nieder, und aus einer Auflösung des Humboldtiliths präcipitirt sich Thonerdesilicat. Alle die Niederschläge enthalten wahrscheinlich auch chemisch gebundenes Wasser. Sie lösen sich leicht und vollkommen in Salzsäure auf und gelatiniren.

Da alle im Wasser unlöslichen, aber in Salzsäure löslichen Verbindungen auch in kohlensaurem Wasser löslich, obgleich nur schwerlöslich sind: so dürften solche Vorgänge, wie die hier angezeigten, wohl auch im Mineralreiche von statten gehen, wenn die genannten Silicate, in kohlensaurem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalke in Berührung kommen. In jenem Falle löst sich der kohlensaure Kalk mit Zersetzung in Salzsäure auf, in diesem wird er zu Bicarbonat und gleichfalls auflöslich.

Da die im Mineralreiche circulirenden Gewässer nur höchst verdünnte Auflösungen kieselsaurer Alkalien sind, so ist, nach jenem Vorgange, nicht zu erwarten, dafs sie, wenn sie durch Kalklager filtriren, Kieselsäure absetzen werden. Kieselsaures Eisenoxydul und kieselsaure Thonerde können aber als Absätze in Kalklagern sehr wohl gedacht werden. Vielleicht dafs manche von den verschiedenartigen Fossilien, welche man im körnigen Kalke findet, eine solche oder ähnliche Entstehung haben.

Wir gehen über zur Betrachtung derjenigen wasserhaltigen Silicate, welche eine grofse Rolle in der Geologie spie-

Digitized by Google

len, wobei wir uns aber auf die einfachen, d. h. aus einer einzigen Basis bestehenden Silicate beschränken. Die wasserfreien Silicate, jene grofse Gruppe mineralischer Bildungen, woraus der gröfste Theil der Erdkruste und vorzugsweise der krystallinischen Gebirge zusammengesetzt ist, werden im zweiten Bande eine, ihrer Wichtigkeit entsprechende, ausführliche Betrachtung erhalten.

Einfache Magnesia- und Kalk-Silicate.

Wir fassen hier zwei Classen von Silicaten zusammen, wovon die der Magnesiasilicate eine ungemeine Verbreitung hat, während die der Kalksilicate nur wenige Fossilien zählt. Wir beschränken uns auf diejenigen Magnesiasilicate, deren Vorkommen in Spalten, Klüften, Schnüren oder Drusenräumen entschieden auf einen Absatz aus Gewässern deutet. Diejenigen dieser Silicate, welche, wie der Talk, Speckstein, Serpentin und Chlorit eigenthümliche Gebirgsarten bilden, werden wir ausführlicher im zweiten Bande betrachten. Alle Magnesiasilicate enthalten geringe Mengen anderer Basen beigemischt; eine ganz reine kieselsaure Magnesia giebt es nicht im Mineralreiche. Ein kürzlich von Delesse *) analysirtes wasserhaltiges Magnesiasilicat aus Serpentin ist eines der reinsten; denn es enthält nur 0,9 Proc. Thonerde mit Spuren von Eisenoxyd.

Der Talk kommt auf Drusenräumen in verschiedenen Gesteinen, so wie auf Erz- und Quarzgängen, sogar als Versteinerungs-Mittel von Pflanzen im Liasschiefer der Gegend von *Moutiers* in *Savoyen* vor. Sein Wassergehalt ist mehr oder weniger constant, wie sich neuerdings de Marignac **) durch eine Wiederholung der Analyse des Talks vom *St. Gotthard* überzeugt hat, und daher in chemischer Verbindung.

Der Speckstein bildet Gänge im Serpentin und Granit, kleine Nieren im Basalt, findet sich auf Trümmern in diesem Gesteine und auf Zinnerz-Gängen, so wie als Ausfüllungsmasse von Blasenräumen. Nicht blofs diese Fundorte, sondern das häu-

*) Compt. rend. 1846. T. XXII. No. 14.

**) Ebendas.

Digitized by Google

fige Vorkommen des Specksteins in Umwandlungs-Pseudomorphosen nach sehr verschiedenen Fossilien zeigt, dafs er sich aus Gewässern absetzen kann. Auch dem Specksteine ist nach Delesse *) das Wasser wesentlich.

Der Serpentin (Ophit) findet sich gleichfalls an Stellen, wo er nur von Gewässern abgesetzt worden sein konnte, wie auf schmalen Gangtrümmern in körnigem Kalke, auf Erzgängen und in Umwandlungs-Pseudomorphosen.

Die nachbenannten Fossilien, welche sich als Ausfüllungs-Massen in Klüften, Höhlenräumen und Adern im Serpentin finden, stammen ohne Zweifel von diesem Gesteine ab, aus welchem sie durch Gewässer in ihre Fundorte geführt worden sind: nämlich Asbest, Kerolith, Dermatin, Chonikrit, Pyrosklerit, Remalit, Retinalith (merkwürdig wegen seines 19 Proc. betragenden Natrongehaltes) Pikrosmin, Schillerspath, Chrysotil, Metaxit. Meist werden sie durch Säure zersetzt. Man sieht, dafs der Serpentin eine reiche Werkstätte für viele wasserhaltige Magnesiasilicate ist.

Der Meerschaum bildet zwar Lager, wie z. B. in porphyrartigem Syenit (*Pinheiro* in *Portugal*), da er indefs auch in Verdrängungs-Pseudomorphosen und als Versteinerungs-Mittel von Helix vorkommt: so ist an seiner Bildung aus Gewässern nicht zu zweifeln. Ebenso verhält es sich mit dem in feinen Adern und Drusen auf Eisenerz-Lagerstätten vorkommenden Villarsit. In dieselbe Kategorie gehören auch der Pikrosphyll, der Aphrodit und der Hydrophit. Der Spadait ist bemerkenswerth, weil er mit einem Kalksilicat (krystallinischem Wollastonit) innig verwachsen gefunden wird. Mehrere dieser Fossilien mögen Doppelverbindungen aus Magnesiasilicat und Magnesiahydrat sein.

Wie sehr verbreitet Magnesiasilicate in Gewässern sind, zeigen die Opale, welche Basen enthalten; fast in ihnen allen kommt Magnesia vor. Diese Erde findet sich auch im Kieselsinter vom *Geyser* **).

In demjenigen, was schon S. 511 bemerkt worden, dafs

---

*) Ebendas.

**) Forchhammer in Poggend. Annal. Bd. XXXV. S. 352 u. 353.

Digitized by Google

sich Magnesia und Kieselsäure erst beim Abdampfen des Sprudelwassers absetzen, und dafs bei der Analyse der Quellwasser die zuletzt sich ausscheidende Magnesia Kieselsäure-haltig ist, haben wir schon Beweise für die, wenigstens theilweise Gegenwart einer kieselsauren Magnesia in Gewässern gefunden. Die grofse Verwandtschaft der Magnesia zur Kieselsäure, oder wenigstens die Neigung beider aus gemeinschaftlicher Auflösung in Verbindung nieder zu fallen, rührt ohne Zweifel davon her, dafs unter den Silicaten der Alkalien und alkalischen Erden das Magnesiasilicat das schwerlöslichste ist. Auch der Umstand, dafs sich bei Untersuchung Magnesia-haltiger Fossilien, mit der Magnesia viel Kieselsäure auflöst, und sich nachher damit wieder niederschlägt *), spricht für die Neigung beider Substanzen, sich mit einander zu verbinden.

Die künstlich dargestellte kieselsaure Magnesia (S. 730) ist leichtlöslicher als die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia; denn basisch-phosphorsaures Ammoniak bringt in der Lösung der kieselsauren Magnesia noch eine merkliche Trübung hervor. Die Löslichkeit jener künstlichen kieselsauren Magnesia wurde bestimmt, nachdem dieselbe so lange ausgewaschen worden, als Chlorbaryum noch auf das Abwaschewasser reagirte. In drei Versuchen ergab sich, dafs 1 Th. kieselsaure Magnesia zur Lösung forderte 32376 Th. Wassers
46400 „ „
90600 „ „ **)

Selten, vielleicht nie ist es der Fall, dafs die Magnesia in einem Quellwasser nur so viel beträgt, als die stets in sehr geringer Menge vorhandene Kieselsäure zu ihrer Sättigung

*) Berzelius Jahresb. Jahrg. VIII. S. 218.

**) Obgleich bei Bestimmung der Löslichkeit einer so schwerlöslichen Substanz, wie kieselsaure Magnesia, selten grofse Genauigkeit erreicht werden kann, weil selbst durch Abdampfen bedeutender Quantitäten der Lösung doch nur so geringe Mengen der aufgelösten Substanzen erhalten werden, dafs sehr empfindliche Wagen erforderlich sind, um genaue Gewichts-Bestimmungen machen zu können: so möchte ich doch vermuthen, dafs vielleicht der verschiedene Grad der Austrocknung der kieselsauren Magnesia, oder auch das einmal mehr, das andere Mal weniger fortgesetzte Schütteln jene bedeutenden Differenzen herbeigeführt habe.

Digitized by Google

fordert. Wenn daher überhaupt Magnesia vorhanden ist, und sie fehlt selten: so besteht im Wasser gewifs in den meisten Fällen, neben einem Magnesiasilicat, ein Magnesiacarbonat. Dafs beide Magnesia-Salze sich häufig aus gemeinschaftlicher Lösung ausgeschieden haben, und noch ausscheiden, dafür sprechen ganz besonders diejenigen Varietäten des Magnesits, welche mehr oder weniger Kieselsäure enthalten. Das Vorkommen aller Magnesite im Serpentin, Chlorit- und Talkschiefer, auf Gängen in talkartigen Gesteinen, auf Erzgängen und auf Klüften u. s. w., zeigt unzweifelhaft, dafs sie sich aus Gewässern abgesetzt haben.

Klaproth *) fand bei der Analyse des Magnesits aus *Steiermark* (wahrscheinlich von *Gulsen* aus dem Serpentin) 2,36 Proc. Kohlensäure weniger, als die Magnesia fordert. Da er nach seinem Verfahren eher zu viel, als zu wenig Kohlensäure erhalten mufste, und da er gleichzeitig eine unbedeutende Spur von Kieselsäure fand: so ist es sehr wahrscheinlich, dafs letztere mit einem Antheile Magnesia verbunden war. Walmstedt **), der bei der Analyse eines Magnesits vom *Harze* die Kohlensäure mit grofser Genauigkeit bestimmte, fand 0,71 Proc. weniger, als die drei Basen, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul zur Sättigung forderten. Bei der Berechnung der Resultate erlaubte er sich daher die Menge der durch den Versuch gefundenen Kohlensäure um jene Gröfse zu vermehren. Gleichzeitig fand er 0,3 Proc. Kieselsäure. Döbereiner ***) analysirte zwei Magnesit-Varietäten, eine staubartige oder mehlige (1) und eine quarzartige (2) und erhielt folgende Resultate:

	(1)	(2)
Magnesia	54	54
Kohlensäure	22	20,5
Kieselsäure	19	21
Wasser	2	2,5
Verlust	3	2
	100	100

*) Beiträge. Bd. V. S. 100.

**) Schweigger's Journ. Bd. XXXV. S. 398.

***) Ebend. Bd. XIII. S. 318.

Digitized by Google

Beide Fossilien hielt er für eine besondere Art des Magnesits, wahrscheinlich für Hauy's Magnésit carbonatée silicifère. Recht deutlich sehen wir hier abermals, bemerkt Döbereiner, den Kiesel die Rolle einer Säure spielen, und ihn die zur Neutralisation der Magnesia erforderliche, oben fehlende Menge Kohlensäure ersetzen *).

Theilen wir in (1) der Kohlensäure die zur Sättigung erforderliche Magnesia zu, und betrachten wir den Rest derselben mit Kieselsäure verbunden: so erhalten wir:

Kohlensaure Magnesia	42,64	Kohlensäure	22
		Magnesia	20,64
Kieselsaure Magnesia	52,36	Kieselsäure	19
		Magnesia	33,36
	95,00		95,00

Dieses Silicat ist eine Verbindung aus 1 At. Kieselsäure und 4 At. Magnesia, deren berechnete Zusammensetzung ist:

*) Diese vor 32 Jahren gemachte Bemerkung verdient gewifs Anerkennung; bekanntlich war auch Döbereiner der erste, welcher für die Kieselerde den Namen Kieselsäure vorschlug und einführte. Fast möchte man geneigt werden zu glauben, setzt Döbereiner ferner hinzu, dafs Kohlensäure nach und nach in Kieselsäure sich verwandeln könne, und diese Umwandlung ist nicht zu bezweifeln, da sogar Erscheinungen vorliegen, welche auf eine Verwandlung der Kohle in Kiesel und des Kiesels in Kohle u. s. w. hindeuten. Möchte doch die Geognosie einmal von diesem Gesichtspuncte aus weitere Forschungen beginnen! —

Wir heben diese Bemerkung nicht in der Absicht aus, um den günstigen Eindruck, welchen Döbereiner's Ansicht von der Natur der Kieselsäure macht, zu schwächen; sondern nur, um zu zeigen, wie noch vor 32 Jahren hochstehende Chemiker Umwandlungs-Ideen, welche sehr nachtheilig auf geologische Untersuchungen einwirken mufsten, hegten. Dieser nachtheilige Einfluſs äufserte sich aber nicht blofs auf Geologie, sondern auch auf Physiologie. Den älteren Physiologen durften nur solche Fingerzeige von Chemikern gegeben werden; kaum war es ihnen dann zu verdenken, wenn sie im thierischen Organismus Umwandlungen elementarer Körper nach Gefallen vor sich gehen liefsen.

Digitized by Google

Kieselsäure (1 At.)	18,79
Magnesia (4 At.)	33,57
	52,36

welches mit der Analyse so nahe übereinstimmt, als man nur erwarten kann.

Die Analyse des quarzigen Magnesits liefert:

Kohlensaure Magnesia	39,73	Kohlensäure	20,5
		Magnesia	19,23
Kieselsaure Magnesia	55,77	Kieselsäure	21
		Magnesia	34,77
	95,50		95,50

und die berechnete Zusammensetzung des Silicats ist:

Kieselsäure (1 At.)	20,01
Magnesia (4 At.)	35,76
	55,77

Dieſs stimmt zwar mit der Analyse nicht so nahe, wie das vorhergehende Resultat, aber doch so nahe, daſs dasselbe Magnesiasilicat in beiden Magnesiten unzweifelhaft angenommen werden darf. Zwischen dem Carbonate und Silicate in den beiden Magnesiten besteht aber, wie schon die verschiedenen Antheile beider Salze zeigen, kein einfaches Atomen-Verhältniſs. Es sind gleichzeitige Absätze aus Gewässern, welche Magnesia-Bicarbonat und Magnesia-Silicat ebenfalls nicht in bestimmten Verhältnissen enthalten. Das so sehr veränderliche Verhältniſs der Kieselsäure in den von Berthier*) analysirten Magnesiten von *Castellamonte*, *Baudissero* bei *Turin*, und von *Campo* auf *Elba* (9 bis 43 Proc.) und ebenso der schwankende Wassergehalt (1 bis 12), der ohne Zweifel dem Magnesiasilicat angehört, sprechen gleichfalls dafür. Daſs jene Magnesite aus *Piemont* unzweifelhafte Absätze aus Gewässern sind, zeigt ihr Vorkommen auf Gängen in einem kalkartigen Gesteine.

Der von Stromeyer analysirte harte Magnesit von

*) Annal. des Mines VII. p. 316. II. Séc. III.

Digitized by Google

Baumgarten in *Schlesien* *) und von *Salem* in *Indien* **) enthält keine Spur von Kieselsäure, und daher auch die Kohlensäure in dem zur Sättigung der Magnesia erforderlichen Verhältnisse. In jenen finden sich, neben dieser Basis, nur 0,2 Manganoxydul und in diesem 0,3 Proc. Kalk.

Bemerkenswerth ist, dafs die vier von Stromeyer ***) untersuchten, theils in vollkommenen Rhomboëdern krystallisirten, theils rhomboëdrisch-körnig zusammengehäuften Magnesitspathe aus dem *Salzburgischen Zillerthale*, von *Hall* und aus dem *Fassathale* in *Tyrol* und vom *St. Gotthard*, gleichfalls keine Spur von Kieselsäure enthielten, sondern, aufser einigen Procenten kohlensauren Eisenoxyduls und kohlensauren Manganoxyduls, nur aus kohlensaurer Magnesia bestanden. Es ist characteristisch, dafs der Kieselsäure-haltige Magnesit nicht krystallisirt vorkommt, und diefs beweiset um so mehr, dafs derselbe keine chemische Verbindung, sondern ein blofses Gemeng aus Magnesiacarbonat und Magnesiasilicat ist. Eisen- und Manganoxydul können aber die Magnesia vertreten.

Blum †) bezieht sich auf die bekannte Thatsache, dafs dichte Magnesite, die selbst manchmal noch viel Kieselsäure enthalten, häufig im Serpentin vorkommen. Könnten daher nicht, meint er, Kohlensäure-haltende Wasser die Zersetzung des Serpentins bewirkt und eine Trennung der Kieselsäure und Magnesia herbeigeführt haben? — Aus jener würde Opal hervorgegangen sein, während diese sich mit Kohlensäure zu Magnesit verbunden hätte. Selbst das Vorkommen beider Fossilien auf Klüften und sogenannten Gangtrümmern dürfte, nach ihm, der ausgesprochenen Ansicht günstig sein.

Dieses Vorkommen setzt voraus, dafs die Gewässer, wie meist, wenn sie Absätze auf Klüften und Gängen bewirken, von oben nach unten gedrungen sind. Diesen Weg nehmen aber eigentliche Kohlensäure-haltige Wasser wohl nie. Uebrigens brauchen wir, wie schon bemerkt worden, keines-

*) Schweigg. Journ. Bd. XIV. S. 1

**) Kastner's Archiv. Bd. IV. S. 432.

***) Schweigg. Journ. Bd. LI. S. 217.

†) Die Pseudomorphosen. S. 128.

Digitized by Google

wegs Säuerlinge, um solche Wirkungen zu erklären; der geringe Kohlensäure-Gehalt der Tagewasser reicht schon dazu hin. Im Gegentheil, die Bildung der Magnesite, welche Magnesiasilicat enthalten, würde bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure nicht statt haben.

Wir kommen zu den Kalksilicaten. Die wenigen Silicate, deren Basis nur Kalk ist, oder welchem doch blofs geringe Mengen anderer Basen beigemischt sind, kommen selten und nur in geringen Massen vor.

Die erste Stelle unter diesen Kalksilicaten nimmt der Wollastonit oder Tafelspath ein. Am häufigsten kommt er im körnigen Kalke vor; aufserdem im Dolerit und Dolerit-Lava, im Mandelstein und in Auswürflingen älterer Eruptionen des *Vesuv's*. Er scheint ein wasserfreies Kalksilicat zu sein, obgleich nicht blofs ältere, sondern sogar neuere Analysen einige Procente Wasser angeben *). Der auf nassem Wege künstlich dargestellte kieselsaure Kalk enthält, nach meinen Versuchen, 14 Proc. Wasser; der Okenit 17 Proc. Wasser.

Betrachtet man körnigen Kalk als einen durch vulkanisches Feuer umgewandelten secundären Kalkstein: so wird man auch dem Wollastonit eine Bildung auf feuerflüssigem Wege zuschreiben, und um so mehr, da er auch in anderen krystallinischen Gesteinen, ja sogar in Auswürflingen des *Vesuv's* vorkommt. Letzterer Umstand kann übrigens nicht als ein entschiedener Beweis für seine Bildung auf feuerflüssigem Wege gelten, da wir in solchen Auswürflingen verschiedene Fossilien finden, die ganz unzweifelhaft später und auf nassem Wege entstanden sind **).

---

*) v. Kobell (Journ. für pract. Chemie. Bd. XXX. S. 467) fand im Wollastonit von *Capo di bove* bei *Rom* in Höhlungen des Dolerits 2 Proc. Wasser; da er aber nur 20 Gr. zur Analyse verwenden konnte, so möchte vielleicht hygroskopisches Wasser für chemisch gebundenes genommen worden sein.

**) Berthier (Journ. für pract. Chemie. Bd. IV. S. 462), welcher Wollastonit im Porcellanofen erhitzte, erhielt einen etwas blasigen König von steinigem Ansehen und körnigem Bruch; die Körner waren blättrig und durchscheinend. In den Blasenräumen bemerkte er glänzende, sehr ausgebildete, aber sehr kleine Krystalle, deren Form leider nicht angegeben ist. Im grofsen Windofen

Digitized by Google

Der krystallinische Wollastonit von *Capo di Bove* ist mit dem Spadait, einem 11,3 Proc. Wasser-haltigen Magnesiasilicat, welcher kleine, derbe und dichte Massen bildet, innig verwachsen. Wenn die Bildung des letzteren unzweifelhaft auf nassem Wege von statten gegangen ist: so sollte man dasselbe vom Wollastonit vermuthen.

H. Rose *), welcher Tafelspath von *Perheniemi* in *Finnland* analysirte, fand 1,11 Proc. kleiner, grüner, runder Körner beigemengt, welche aus Strahlstein bestanden haben sollen. Es ist denkbar, dafs aus Strahlstein durch theilweise Zersetzung Wollastonit hervorgehen könne, da derselbe hauptsächlich als eine Doppelverbindung aus Kalk- und Magnesiasilicat zu betrachten ist. Wäre aber diese Umwandlung, wie nicht anders anzunehmen, auf nassem Wege von statten gegangen: so wäre eher zu vermuthen, dafs durch Gewässer das leichtlöslichere Kalksilicat fortgeführt worden, und das schwerlöslichere Magnesiasilicat zurückgeblieben sei, als das Umgekehrte. In diesem Falle wäre der Wollastonit als ein Absatz aus Gewässern zu betrachten. Ob jene grünen Körner wirklich Strahlstein, oder nicht vielmehr ein Eisenoxydulsilicat waren, wollen wir dahin gestellt lassen. Ein solches Silicat könnte wenigstens aus zersetztem Strahlsteine entstehen.

Enthält Kalkstein Kieselsäure oder eigentlich kieselsauren Kalk, und dieſs ist wohl stets der Fall: so ist leicht zu begreifen, wie Gewässer dieses Silicat aus solchem Kalksteine fortführen können. Die geringe Menge Kohlensäure, welche Tagewasser mit sich führen, scheidet sich von selbst ab, indem sie durch kohlensauren Kalk dringen, und so kann in ihnen, neben Kalkbicarbonat, sehr wohl Kalksilicat aufgelöst sein. Mit einem Worte: die Bildung des Wollastonits könnte nirgends leichter auf nassem Wege zu erklären sein, als im körnigen Kalke; denn Gewässer, welche durch kohlensauren Kalk

---

schmilzt er zu einer schlackigen, halb glasigen und durchscheinenden Masse, wenn man eine Stunde lang Zug zuläfst, und zu einem, zum Theil dichten, zum Theil blasigen, ungefärbten König, von etwas wachsartig glänzendem Bruche, wenn man eine Stunde länger feuert.

*) Gilbert's Annal. Bd. LXXII. S. 71.

Digitized by

dringen, verlieren so ganz ihre freie Kohlensäure, dafs sie kieselsaure Kalkerde ohne alle Zersetzung aufzunehmen, fortzuführen und irgendwo abzusetzen vermögen.

Nur das erscheint auffallend, dafs der Wollastonit blofs im körnigen Kalke vorkommt, und nicht in sedimentärem Kalksteine; denn ist er eine Bildung auf nassem Wege, so ist kein Grund vorhanden, warum er blofs im körnigen Kalke auftreten sollte. Es wurde übrigens schon bemerkt (S. 347), dafs die Kreide oft in allen Richtungen von Adern kieselsauren Kalks durchzogen wird.

Wir sehen, in Beziehung auf die Bildung des Wollastonits sind die Acten noch nicht geschlossen. Sollte man ihn jemals als Pseudomorphose in Formen anderer Fossilien finden: so würde dieſs als einer der bündigsten Beweise für seine Bildung auf nassem Wege gelten.

Der Okenit, welcher sich in Mandelsteinen (*Grönland, Faröer, Island*) findet, ist mit seinem Wassergehalte entschieden ein Zeolith. Dieses Fossil zeigt daher die unzweifelhafte Bildung eines Kalksilicats auf nassem Wege.

Der Danburit, welcher bis jetzt nur einmal in Spalten und in oft ganz leeren, durch Zersetzung eines anderen Fossils entstandenen Höhlungen eines, beim Reiben ungemein stinkenden Feldspaths in der Stadt *Danbury* in *Connecticut*, *) gefunden wurde, enthält zwar geringe Beimischungen anderer Basen, scheint aber, der Hauptsache nach, ein wasserhaltiges Kalksilicat zu sein.

Es kann nicht fehlen, das so äufserst sparsame Vorkommen der einfachen Kalksilicate, in Vergleich mit den so sehr und in so grofsen Massen verbreiteten Magnesiasilicaten, mufs zu ganz verschiedenen Bedingungen, unter welchen beide Classen von Silicaten gebildet werden, führen. Diese Bedingungen sind vorzugsweise darin zu suchen, dafs Magnesiasilicate durch Kohlensäure nur dann zersetzt werden, wenn sie in Wasser aufgelöst, nicht aber, wenn sie im festen Zustande sich befinden, während die Kalksilicate im aufgelösten, wie im festen Zustande, der Zersetzung durch diese Säure fähig sind.

*) Shepard in Poggend. Annal. Bd. L. S. 182.

Digitized by Google

Kommen Gewässer mit ihrem geringen Gehalte an atmosphärischer Kohlensäure in Gesteine, welche Kalk - und Magnesiasilicate enthalten, kommen sie z. B. mit Augit oder Hornblende, worin meist beide Erden in verschiedenen Verhältnissen vorkommen, in Berührung: so bemächtigt sich die Kohlensäure der Kalkerde und bildet damit ein Carbonat, welches theils von den Gewässern fortgeführt wird, theils zurückbleibt. Die Magnesia kann sich jedoch unter diesen Umständen nicht, oder doch nur schwierig, in ein Carbonat umwandeln, sondern sie bleibt entweder als Silicat zurück, oder wird als solches aufgelöst und fortgeführt. Es ist wenigstens zu erwarten, dafs so lange, als noch Kalk vorhanden, die Kohlensäure in den Gewässern diesen vor jener ergreifen wird.

So sehen wir, wie unter diesen Umständen gleichzeitig Kalkcarbonat und einfache Magnesiasilicate entstehen. Nichts desto weniger sehen wir, dafs auch in manchen Fällen Kalksilicat von den Gewässern fortgeführt und als solches abgesetzt wird. Das so seltene Vorkommen dieser Verbindung als einfaches Silicat; dagegen das so häufige des kohlensauren Kalks in Gesteinen, welche jenen Zersetzungsprocessen unterworfen sind, und in Quellen, die aus denselben kommen, zeigen, dafs die Bildung des Kalkcarbonats stets der überwiegende Proceſs ist. Finden wir gleichwohl in solchen Quellen, neben kohlensaurem Kalke, auch kohlensaure Magnesia: so möchte man vermuthen, dafs diese Erde erst dann zum Carbonate wird, wenn der Kalk gröfstentheils schon fortgeführt ist, oder dafs gleichzeitig kieselsaure Magnesia aufgelöst und durch die anwesende Kohlensäure zersetzt wird. In letzerem Falle kann sich indeſs, wegen der grofsen Schwerlöslichkeit der kieselsauren Magnesia, nur eine geringe Menge kohlensaurer Magnesia bilden und auflösen.

Kommen mit Kohlensäure gesättigte Gewässer, wie bei der Bildung der Säuerlinge, in Labrador-Gesteine: so ändern sich die Verhältnisse dahin, dafs die Magnesia- wie die Kalksilicate in Carbonate umgewandelt werden. Daher denn auch der häufig so bedeutende Gehalt an kohlensaurer Magnesia neben kohlensaurem Kalke.

In den Zeolithen finden wir, sehr wenige Ausnahmen abgerechnet, Kalk stets als Bestandtheil. Bei deren Bildung

Digitized by Google

müssen daher Umstände obwalten, welche die Zersetzung der Kalksilicate verhindern, und diese können nur darin gesucht werden, dafs es an Kohlensäure fehlt.

Ist es nicht zu bezweifeln, dafs kalkhaltige Feldspathe (vorzugsweise Labrador) das Material zur Bildung der Zeolithe liefern: so ist dieser Umwandlungsprocefs nur so zu begreifen, dafs die Gewässer, welche durch Labrador-Gesteine dringen, ihre atmosphärische Kohlensäure zuerst an den Kalk derselben abtreten und kohlensauren Kalk bilden. Daher das Brausen solcher zersetzten Gesteine durch Säuren, und die wirkliche Bildung von Kalkspath in ihnen, oder der Absatz desselben aus den Gewässern, welche diese Gesteine durchdrungen haben, wie z. B. in den Höhlenräumen der Mandelsteine. Die Gewässer, welche auf diese Weise ihren Kohlensäure-Gehalt völlig verloren haben, sind nun fähig, Kalksilicat ohne Zersetzung aufzulösen. Da aber der zersetzte Labrador, neben diesem Silicate, Silicate von Alkalien (Natron) und Thonerde enthält, wovon jene noch löslicher, als Kalksilicate sind: so nehmen die Gewässer diese verschiedenen Silicate gleichzeitig auf, und setzen dieselben in Höhlenräumen als Zeolithe ab, oder sie bleiben auch als solche, aber im wasserhaltigen Zustande, im Gesteine.

Die theilweise Zersetzung des Kalk-haltigen Feldspaths durch die Kohlensäure liefert freie Kieselsäure in ihrer löslichen Modification. Sie wird daher durch die Gewässer nach und nach aufgenommen, fortgeführt und setzt sich in Spalten und Höhlenräumen ab, und liefert die mannichfaltigen Bildungen von Bergkrystall, Quarz, Amethyst, Chalcedon, Opal u. s. w.

Fragt man endlich, woher es kommt, dafs die Magnesia, welche so sehr zur Bildung von wasserhaltigen Silicaten geneigt ist, in den Zeolithen, sehr wenige ausgenommen, nicht gefunden wird: so ist die Antwort, dafs diese Erde im Labrador entweder nicht, oder doch nur in sehr geringen Mengen vorkommt. In den Feldspathen finden wir sie überhaupt entweder gar nicht, oder doch nur in sehr geringen Quantitäten.

Die leichte Zersetzbarkeit des Wollastonits und der übrigen Kalksilicate durch Säuren, mit Ausscheidung gallertartiger Kieselsäure, ist ein Zeichen, dafs diese Silicate im Mineral-

Digitized by Google

reiche nur da sich erhalten können, wo keine Kohlensäure Zutritt hat; mithin nur in Höhlenräumen und im kohlensauren Kalke eingeschlossen, wo letzterer die Kohlensäure der Gewässer ergreift. Diese leichte Zersetzbarkeit der Kalksilicate ist auch die Ursache, dafs zusammengesetzte Silicate um so leichter verwittern oder zersetzt werden, je mehr sie Kalk enthalten.

Die künstlich dargestellte kieselsaure Kalkerde ist so löslich im Wasser, dafs oxalsaures Ammoniak in der Lösung eine ziemlich starke Trübung hervorbringt. Durch Kohlensäure wird aber die Lösung nicht getrübt, weil das Silicat in ein Bicarbonat übergeht, welches löslicher im Wasser ist, als das Silicat, und weil auch die ausgeschiedene Kieselsäure die zu ihrer Lösung nöthige Menge Wassers findet. Setzt man zu der Lösung, durch welche Kohlensäure geleitet worden, Ammoniak und wandelt dadurch das Kalkbicarbonat in Kalkcarbonat um: so erfolgt keine Trübung: zum Beweise, dafs kieselsaurer Kalk nicht löslicher, als das neutrale Kalkcarbonat ist. Kocht man die Lösung des kieselsauren Kalks in reinem Wasser, so trübt sie sich nicht; dieses Silicat löst sich daher nicht als solches in der Kohlensäure des destillirten Wassers auf.

Durch directe Bestimmung der Löslichkeit des kieselsauren Kalks wurden Resultate erhalten, die sehr von einander abweichen, welches wahrscheinlich, wie bei allen diesen schwerlöslichen Silicaten, von dem ungleichen Grade der Austrocknung derselben herrührt.

1 Th. kieselsaurer Kalk löste sich in 5383 Th. Wassers
" " " " " in 6882 " "
" " " " " in 19395 " " *)

Vergleicht man diese Löslichkeit mit der des künstlich dargestellten kieselsauren Baryts (S. 612), des kieselsauren Strontians (S. 638) und der kieselsauren Magnesia (S. 778), so ergiebt sich, dafs das Strontiansilicat das leichtlöslichste ist,

*) Ob der kieselsaure Kalk mit dem Wasser anhaltend geschüttelt wird, vermehrt seine Löslichkeit nicht merklich; denn im ersten Versuche ist geschüttelt worden, im zweiten nicht.

Digitized by

und auf dasselbe das Kalk-, Baryt- und Magnesia-Silicat folgen, welches letztere das schwerlöslichste unter den Silicaten der alkalischen Erden ist.

Je leichtlöslicher ein Fossil ist, desto vergänglicher ist es im Mineralreiche. Hieraus erklärt sich das so sehr seltene Vorkommen des Kalksilicats und das bis jetzt gänzlich unbekannte Auftreten des Baryt- und Strontiansilicats. Wenn überdiefs, wie es bei diesen drei Silicaten der Fall ist, solche Fossilien so leicht durch Kohlensäure zersetzt werden: so kann auch nicht einmal ein Fortführen durch Gewässer und ein Wiederabsetzen an Stellen, wo letztere stagniren, stattfinden; denn geschähe diefs unter Luftzutritt, so würden sich die Silicate in Carbonate umwandeln. Eben defshalb begreifen wir aber auch, wie unter den Silicaten der alkalischen Erden das schwerlöslichste und das schwer zersetzbarste, das Magnesiasilicat, ein so sehr verbreitetes und den äufsern Einflüssen trotzendes Vorkommen haben kann. Hiernach ist zu berichtigen, was S. 613 in Beziehung auf den kieselsauren Baryt bemerkt worden.

Die Magnesiasilicate führen zu folgenden geologischen Betrachtungen.

Bei Betrachtung der Pseudomorphosen im nächsten Bande werden wir sehen, dafs unter den bis jetzt bekannt gewordenen Umwandlungs-Pseudomorphosen durch Aufnahme und durch Austausch von Bestandtheilen ungefähr der vierte Theil solche sind, in denen Magnesia aufgenommen wird. Es giebt keinen anderen Bestandtheil des Mineralreichs, der bei den Umwandlungen der Fossilien eine so ausgebreitete Rolle spielt, wie diese Erde. Ohne Rücksicht auf irgend eine Ansicht über die Entstehung dieser Umwandlungen zu nehmen, mufs jeder, der diesen Verhältnissen seine Aufmerksamkeit schenkt, zu dem Schlusse kommen, dafs die Magnesia diejenige Erde ist, welche am meisten ihren Ort wechselt. Gewinnen wir aber die volle Ueberzeugung, dafs, mit Ausnahme der vulkanischen Wirkungen, alle übrigen Ortsveränderungen im Mineralreiche, und ganz ausschliefslich die Pseudomorphosen, auf nassem Wege von statten gegangen sind und noch ge-

Digitized by Google

hen: so mufs in den Gewässern die Magnesia einer der frequentesten Bestandtheile sein. Die Erfahrung bestätigt diefs in so weit, dafs diese Erde allerdings sehr häufig in Quellen gefunden wird, aber doch wohl weniger häufig, als Kalk und als Kieselsäure. Sehen wir gleichwohl, dafs unter den Umwandlungs-Pseudomorphosen, durch Aufnahme und durch Austausch, nur ungefähr der 42ste Theil, überhaupt nur der Analcim und Leonhardit, sich findet, wobei Kalk aufgenommen wurde: so mufs dieses ungleiche Verhältnifs einen bestimmten Grund haben. Woher kommt es, mufs man fragen, dafs die Gewässer ihre Magnesia so häufig und ihren Kalk so selten absetzen?

Könnte nachgewiesen werden, dafs in den Gewässern stets ein Antheil der Magnesia an Kieselsäure gebunden sei, während der Kalk vorzugsweise mit Kohlensäure vereinigt ist: so würde dieser Umstand über jenes ungleiche Verhältnifs einiges Licht verbreiten; denn nur in einem einzigen Falle wird die Magnesia als Carbonat aufgenommen; in allen übrigen bildet sie Silicate. Am leichtesten wäre aber zu begreifen, wie eine Basis, welche als Silicat in den Gewässern gelöst ist, auch in dieser Verbindung Umwandlungen bewirkt, wobei in den Fällen, wo Austausche stattfinden, die fortgeführte Basis gleichfalls als Silicat aus der Mischung treten würde.

Suchen wir die Sache deutlicher zu machen. Wir finden den Andalusit in Speckstein, mithin ein Thonerde-Silicat in ein Magnesia-Silicat umgewandelt. Unter der Voraussetzung, dafs die Magnesia in den Gewässern als Silicat enthalten war, erklärt sich diese Umwandlung einfach dadurch, dafs die Gewässer dieses Silicat abgesetzt und dagegen das Thonerde-Silicat aufgenommen und fortgeführt haben. Die Kieselsäure in dem Specksteine ist also nicht die ursprüngliche in dem Andalusit; sondern der ganze Andalusit ist verdrängt worden. Nicht die mindeste Wahrscheinlichkeit hat es wenigstens, dafs die Kieselsäure des Magnesiasilicats ihre Magnesia verlassen und sich dagegen mit der Thonerde des Andalusits verbunden haben sollte: d. h. dafs ein Austausch zwischen Kieselsäure und Kieselsäure stattgefunden habe.

Nehmen wir an, die Magnesia sei als Carbonat in den Gewässern aufgelöst, so liefse sich die Umwandlung des Thon-

Digitized by

erde-Silicats in ein Magnesia-Silicat als eine Zerlegung durch doppelte Wahlverwandtschaft betrachten, wenn eine Verbindung der Kohlensäure mit Thonerde möglich wäre *). Da dieſs nicht der Fall ist, so müfste die Verwandtschaft der Magnesia zur Kieselsäure die beiden andern Verwandtschaften, die der Magnesia zur Kohlensäure und der Thonerde zur Kieselsäure, überwinden: eine Voraussetzung, welche die geringste Wahrscheinlichkeit hat.

Ein weiterer Wahrscheinlichkeits-Grund, dafs die in Gewässern mit Kieselsäure verbundene Magnesia es ist, welche die Umwandlung des Andalusits in Speckstein bewirkt, liegt darin, dafs unter allen im Mineralreiche stattgefundenen und noch stattfindenden Pseudomorphosen die Umwandlung in Speckstein der häufigste pseudomorphe Proceſs ist, der die verschiedensten Fossilien ergriffen hat; denn wir kennen nicht weniger, als 15 Fossilien, in deren Formen Speckstein vorkommt.

Ziehen wir folgende Verhältnisse in Erwägung. Alle bis jetzt analysirten Specksteine zeigen in ihrer Zusammensetzung eine sehr nahe Uebereinstimmung; denn Lychnell's und Berzelius's Annahme, dafs er aus gleichen Atomen Kieselsäure und Magnesia besteht, wobei letztere zuweilen durch Eisenoxydul ersetzt und gewöhnlich mit etwas Magnesiahydrat gemengt ist, stimmt mit jenen Analysen so nahe überein, als es bei irgend einem Fossile, welches in verschiedenen Varietäten auftritt, der Fall ist. Gleichwohl findet sich der Speckstein nur als ein secundäres, aus anderen Fossilien hervorgegangenes Fossil, wie er denn auch nie in selbstständiger Form, sondern entweder nur in derben Massen, nierenförmig, traubig, stalaktitisch, eingesprengt, oder in Umwandlungs-Pseudomorphosen nach dem einen oder anderen jener 15 Fossilien vorkommt. Es ist daher nicht die Kraft der Krystallisation, welche aus den verschiedenartigsten Substanzen eine gleichförmige Zusammensetzung hervorruft, wie etwa aus den verschiedensten Soolen immer dasselbe Kochsalz herauskry-

*) Nach Saussure's Versuchen löst sich zwar eine geringe Menge Thonerde in kohlensaurem Wasser auf, sie fällt aber gleich wieder zu Boden, sobald die Kohlensäure verdunstet.

Digitized by Google

stallisirt. Sehen wir nun, wie Fossilien, die aus den verschiedenartigsten Bestandtheilen bestehen, wie Bitterspath und Quarz, Spinell und Granat, Andalusit und Augit u. s. w. durch ihre Umwandlung stets denselben Speckstein geben: so können wir kaum zu einem anderen Schlusse kommen, als dafs das Material des ursprünglichen Fossils keinen Einfluſs auf die Umwandlung haben kann. Dieſs ist aber nur durch die Annahme zu begreifen, dafs bei allen diesen Umwandlungen das ganze ursprüngliche Fossil, nach vorausgegangener Zersetzung, von den Gewässern fortgeführt wurde und an seine Stelle das in ihnen aufgelöst gewesene Magnesiasilicat trat.

Unter den sämmtlichen Fossilien, in deren Form wir Speckstein finden, sind es nur der Bitterspath, der Spinell, der Augit und die Hornblende, welche Magnesia in ihrer Mischung haben; also nur bei diesen könnte jene Annahme eine Schwierigkeit finden, weil hier eine Verdrängung der Magnesia durch Magnesia stattfinden müfste. Erwägen wir indefs, dafs der Bitterspath die Magnesia als Carbonat, der Spinell in Verbindung mit Thonerde enthält: so wird die Umwandlung dieser Fossilien auf den einfachen Fall zurückgeführt, dafs ein Carbonat und ein Aluminat durch ein Silicat verdrängt wird. Die Gewässer enthielten Magnesia-Silicat, setzten dieses ab und nahmen dagegen in dem einen Falle ein Carbonat, in dem andern ein Aluminat auf. Anders verhält es sich bei dem Augit und bei der Hornblende, welche Magnesia-Silicat als Bestandtheil enthalten. Es würde widersprechend sein, dafs Gewässer Magnesia-Silicat aus diesen Fossilien aufnehmen und dagegen das in ihnen enthaltene absetzen sollten. Hier müssen wir annehmen, dafs die Umwandlung in Speckstein entweder blofs durch Fortführung der übrigen Silicate mit Zurücklassung des Magnesia-Silicats, oder durch gleichzeitigen Absatz des Magnesia-Silicats in den Gewässern erfolgt sei.

Blum *) führt mehrere Umwandlungen des Augits in Speckstein an, bei keiner ist aber bemerkt, dafs der letztere einen geringeren Raum, als das ursprüngliche Fossil einnimmt, was der Fall sein müfste, wenn der Speckstein nur der Rest des Magnesia-Silicats im Augit wäre. Bemerkenswerth ist

*) A. a. O. S. 137.

indefs die Begleitung des Specksteins mit krystallisirter Grünerde in der Wacke von *Pozza*, wovon v. Senger spricht. Die drei von Rammelsberg *) analysirten Zersetzungsproducte von Augit zeigen eine fast vollkommene Extraction der Kalkerde und Magnesia mit einem Antheile Kieselsäure, während der Rückstand, d. h. das eine dieser Zersetzungsproducte, die Grünerde aus dem *Fassathale*, darstellt. Da sich also Grünerde, Magnesiasilicat und kohlensaurer Kalk (denn in einer jener Grünerden waren 15,2 Proc. kohlensaurer Kalk enthalten) als Zersetzungsproducte des Augits ergeben: so stimmt diefs sehr gut mit Senger's Beobachtung von dem Zusammenvorkommen des Specksteins und der Grünerde überein. Dem Vorstehenden gemäfs scheint unter verschiedenen Umständen theils eine Umwandlung des Augits in Speckstein durch Austausch seiner Silicate gegen Magnesiasilicat, theils durch eine Zersetzung in Speckstein und Grünerde stattgefunden zu haben.

Bei der Hornblende zeigen sich ähnliche Verhältnisse. Die wenigen Analysen, die wir von Asbesten besitzen, scheinen darauf hinzudeuten, dafs die Substanz dieses Fossils gerade am leichtesten in diesen Zustand übergeht; denn Kieselsäure, Magnesia und Eisenoxydul sind die Hauptbestandtheile desselben **). Der Umwandlungs-Procefs nimmt also ebenfalls die Richtung zum Specksteine als Endziel der Umwandlung.

Endlich dürfen wir nicht übersehen, dafs das merkwürdige Verhältnifs, die Umwandlung so verschiedenartiger Fossilien in Speckstein, einen noch gröfseren Umfang gewinnt, wenn wir die Umwandlungen verschiedener Fossilien in Talk anreihen; denn in chemischer Hinsicht erscheint der Speckstein mit dem Talk identisch: er ist als ein compacter Talk zu betrachten. Von den drei Pseudomorphosen des Talks nach Disthen, Chiastolith und Feldspath gilt dasselbe, was von den Pseudomorphosen des Specksteins nach diesen Fossilien bemerkt worden: es sind reine Verdrängungs-Pseudomorphosen. Die Pseudomorphose nach Pyrop gehört in die

*) Handwörterbuch S. 68.

**) Rammelsberg a. a. O. S. 313.

Digitized by Google

Kategorie der Speckstein-Pseudomorphosen nach Augit und Hornblende, und es ist zu bemerken, dafs der Talk selten die ganze Stelle des Pyrops einnimmt. Vielleicht dafs nur das Magnesiasilicat zurückgeblieben ist, während die übrigen Silicate fortgeführt wurden *).

Berücksichtigen wir endlich, dafs auch die grofsartigen Processe, wodurch Augit, Hornblende, Olivin u. s. w. zu Serpentin, so wie Granat und Hornblende zu Chlorit wird, in die Kategorie der Umwandlungen gehören, in denen, mit Ausnahme des Granats, zu schon vorhandenem Magnesiasilicat neues (dem Wesentlichen nach) tritt: so überblicken wir eine grofse Reihe von Umwandlungs-Processen, die das Merkwürdige haben, dafs die ursprünglichen Fossilien zu den verschiedensten Familien des Mineralreichs gehören, während die Umwandlungs-Producte (Speckstein, Talk) theils so identisch sind, wie man selten ähnliche Identitäten in der Mischung der Species findet, theils durch die vorwaltende kieselsaure Magnesia und durch das Magnesiahydrat, welche selbst noch im Chlorit als Hauptbestandtheile auftreten, einen gewissen gemeinschaftlichen Typus besitzen. Eine solche Gleichförmigkeit in den Umwandlungs-Producten, bei so grofser Verschiedenheit des ursprünglichen Materials, ist nur durch die Voraussetzung zu erklären, dafs der Procefs der Umwandlung stets nahe derselbe ist, oder wenigstens von denselben Bedingungen, welche wir in der Gegenwart der kieselsauren Magnesia in den Gewässern zu finden glauben, abhängt.

Wir dürfen eine solche Hypothese nicht hinstellen, ohne Rechenschaft von den Wassermassen und von den Zeiten zu geben, die erforderlich waren, um ein Gebirgsgestein von einer gewissen Mächtigkeit in Speckstein, Talk, Serpentin u. s. w. umzuwandeln.

---

*) Blum zählt die sämmtlichen Speckstein- und Talk-Pseudomorphosen zu den Umwandlungs-Pseudomorphosen durch Austausch von Bestandtheilen. Nach obigen Bemerkungen sind nur die Speckstein-Pseudomorphosen nach Augit und Hornblende und die Talk-Pseudomorphosen nach Pyrop theilweise dahin zu rechnen; alle übrigen gehören zu den Verdrängungs-Pseudomorphosen.

Digitized by

Löset Wasser 0,00002 seines Gewichts kieselsaure Magnesia auf (S. 778), ist das specif. Gewicht des Talks 2,7: so ist das Volumen des letzteren 0,000007 von dem des Wassers, wenn jenes Silicat sich als Talk aus demselben abscheidet. Gehen auf einer gewissen Fläche jährlich 3 Fufs Meteorwasser nieder, dringt alles dieses Wasser in das Gestein, löst es aus demselben jene Menge kieselsaurer Magnesia auf, und setzt es dieselbe irgendwo wieder ab: so bildet dieser Absatz im Jahr eine Schicht von 3 . 000007 = 0,000021 Fufs, mithin in 47619 Jahren eine Schicht von 1 Fufs Höhe. Innerhalb dieses Zeitraums könnte demnach irgend eine Gesteinsschicht von dieser Mächtigkeit, welche einer Umwandlung in Talk oder Speckstein fähig wäre, pseudomorphosirt, oder mit anderen Worten, fortgeführt werden, während an ihre Stelle eine aus diesen Fossilien bestehende Schicht von ähnlicher Mächtigkeit treten würde.

Befindet sich eine solche, zur Umwandlung in Talk oder Speckstein fähige Gesteins-Schicht in einer Mulde, in welcher bei weitem gröfsere Wassermassen eindringen: so steigert sich der Effect. Hält ein solcher Umwandlungsprocefs Millionen Jahre lang an: so können wir Umwandlungen von Gesteinen, etwa in Serpentin, von Hunderten von Fufsen Mächtigkeit, ohne Schwierigkeit begreifen.

Frägt man, woher nehmen die Gewässer jene Quantitäten kieselsaurer Magnesia, so deuten wir auf Gesteine, welche dieses Silicat in reichlicher Menge enthalten. Der Augit von *Pargas* enthält z. B., nach Nordenskiöld, 22,57 Proc. Magnesia, welche 70 Proc. Speckstein liefern würde.

Berge, eben so mächtig und noch mächtiger, als Speckstein-Lager, werden daher allmählig verschwinden, wenn sie das Material zu diesen liefern. Das, was vom ursprünglichen und in Speckstein umgewandelten Gesteine verdrängt wird, führen die Gewässer fort, und wo diese stagnirend werden, kommen die aufgelösten Stoffe nach und nach zum Absatze, und sollte es auch erst im Meere sein.

Diese Betrachtungen geben ein Bild von den Vorgängen, wodurch unter andern umgewandelte Gesteins-Massen, wie die mächtigen Serpentin-Lager, entstanden sind. Wir werden im zweiten Bande sehen, dafs von statten gegangene Umwand-

Digitized by Google

lungen von Olivin, Hornblende, Augit, Granat und Feldspath in Serpentin nicht zu bezweifeln sind. Daher können wir uns wohl ein Basalt- oder Melaphyr-Lager denken, dessen obere Lagen durch Gewässer nach und nach zersetzt worden, und dafs daraus durch letztere kieselsaure Magnesia aufgenommen, fortgeführt und in tieferen Schichten durch Austausch wieder abgesetzt wurde. Ein in obern Lagen mehr oder weniger zersetzter, und in tieferen in Serpentin oder Speckstein umgewandelter Basalt, Melaphyr u. s. w. würde das Resultat solcher Zersetzungs- und Umwandlungs-Processe sein.

Kehren wir die Sache um, so kommen wir zu denselben Schlüssen. Niemand wird bezweifeln, dafs ungeheure Massen von Basalt, Melaphyr und ähnlichen an Magnesia reichen Gesteinen zersetzt worden sind; denn wir sehen, in welchem Zustande der Zersetzung unsere dermaligen Melaphyre u. s. w. sich befinden. Fragen wir, wohin ist ihre Magnesia gekommen: so werden wir von selbst auf die Talk- und Speckstein-Lager und auf die Dolomite hingewiesen; denn diefs sind die einzigen secundären Gesteine von bedeutender Ausdehnung, in denen wir die Magnesia wieder finden.

Die Processe haben wir betrachtet, wodurch diese Erde als Silicat ausgeschieden wird; in Quellen finden wir sie auch als Carbonat. Neben jenen Processen müssen daher andere von Statten gegangen sein, wodurch sich die Magnesia als Carbonat ausgeschieden hat. Es ist mithin eine nothwendige Folge, dafs die Magnesia in den Talk- und Speckstein-Lagern, so wie in den Dolomiten, von jenen zerstörten Magnesia-haltenden krystallinischen Gesteinen herrühren müsse.

Einfache wasserhaltige Thonerdesilicate.

Sie sind ohne Zweifel alle aus der Zersetzung zusammengesetzter wasserfreier Thonerdesilicate hervorgegangen. Bei vielen finden wir noch mehr oder weniger von anderen Basen, manchmal nur Spuren davon.

Nur beim Kaolin und Cimolit können wir zuweilen aus den Krystallformen auf die ursprünglichen Fossilien schliefsen, aus welchen sie hervorgegangen sind; denn jener kommt in

Digitized by

Umwandlungs-Pseudomorphosen nach Feldspath, Porcellanspath und Leucit, dieser in Umwandlungs-Pseudomorphosen nach Augit vor.

Wir beschränken uns, wie bei den Magnesia-Silicaten, auf diejenigen Thonerdesilicate, welche in Spalten, Klüften und Drusenräumen vorkommen, und defshalb nur Absätze aus Gewässern sein können. Diejenigen dieser Silicate, welche, wie Kaolin und Thon, grofse Lager bilden, sind der speciellen Betrachtung im zweiten Bande vorbehalten.

Kaolin finden wir, aufser auf Lagern, auch in Adern im Granit (*Vigezza*-Thal in der *Schweiz*), in Nestern in diesem Gesteine (*Schneeberg* und *Wiesenberg* in *Sachsen*, *Fariolo* unfern des *Lago Maggiore*, in der Gegend von *Rio Janeiro*), in grofsern Nestern im Porphyr (*Seylitz* und *Schieritz* in *Sachsen*). Ob es in diesen Fundorten durch Verwitterung von Feldspath entstanden, oder durch Gewässer hineingeführt worden ist, bleibt unbestimmt. Es könnte sein, dafs diese kieselsaure Kali fortgeführt und kieselsaure Thonerde zurückgelassen haben.

Die in Cimolit umgewandelten Augitkrystalle aus der Gegend von *Bilin* sind längst bekannt *); durch Rammelsberg's **) Analyse derselben haben wir aber erst den Umwandlungsprocefs kennen gelernt. Sie bestehen aus wasserhaltiger kieselsaurer Thonerde, und stimmen in ihrer Zusammensetzung mit dem Cimolit überein. Der beträchtliche Gehalt des Augits an Kalkerde und Magnesia ist daher fast vollständig ausgelaugt, aber auch eine ansehnliche Menge von Kieselsäure und Eisen entfernt worden. In welchen Verbindungen diese Stoffe aus der Mischung getreten sind, hängt natürlich von dem Zersetzungsmittel ab. Dafs ein bedeutender Verlust, ohne hinreichenden Ersatz, bei dieser Veränderung des Augits stattgefunden habe, weiset Blum durch Vergleichung des specif. Gewichts des frischen und des umgewandelten Augits und aus dem lockern Zusammenhalte und den hohlen Räumen im Innern der Krystalle nach.

Die Beschreibung der geognostischen Verhältnisse von

*) Blum die Pseudomorphosen S. 61.

**) Poggend. Annal. Bd XLIX. S. 387.

Digitized by Google

Reuſs *) lassen wenig Ungewiſsheit in Beziehung auf das Agens, welches die Umwandlung bewirkt hat, übrig. Der Basalt, in welchem jene umgewandelten Augitkrystalle vorkommen, bildet einen mächtigen Gang im Gneiſse, welcher in der Nähe wie verwittert und dessen Feldspath in Kaolin umgewandelt ist. In Klüften findet sich Eisenoxyd; an einzelnen Puncten ist sogar der Gneiſs in eine rostgelbe zerreibliche Masse und an der Berührung mit dem Basalte in einen gelblichen Thon umgewandelt. Der Basalt ist kugelig abgesondert und sehr zerklüftet, übrigens sehr fest und enthält zahlreiche Augitkrystalle, theils frisch, theils in eine isabellgelbe oder ölgrüne feste Masse umgewandelt. Die umgewandelten Augitkrystalle schlieſsen in ihrem Innern oft Anauxit, ein Talk-haltiges Fossil, ein. Unten hat der Gang eine Breite von fast 24 Klaftern. In seiner Mitte ist aber der Basalt nur 2 bis 3 Fuſs breit; der übrige Raum, die Saalbänder, ist von einem Thongesteine erfüllt, welches manchmal körnig ist. Die Körner erreichen jedoch selten eine bedeutende Gröſse, wodurch das Ganze zu einem thonigen Conglomerate wird. Stellenweise, wo es besonders viele Augitkrystalle umhüllt, ist es grünlich oder bräunlich gefärbt. Die von vielen Klüften in allen Richtungen durchzogene Gangmasse schlieſst viele concentrisch-schaligen, sphärischen Massen von verschiedener Gröſse aber gleicher Beschaffenheit ein, ferner Knollen eines weiſsen, erdigen und milden Gesteins, oder Nieren einer festen, gelblichen dichten Kieselmasse und endlich Gneiſsfragmente, von einem Zoll bis mehrere Fuſs groſs.

Reuſs findet die geringe Mächtigkeit des frischen und die groſse Masse des thonigen Gesteins, das den Basalt umhüllt, auffallend. Welche Potenzen diese Veränderungen hervorgebracht haben, ob es Gasarten, oder der Contact des emporgestiegenen Basaltteiges mit dem Gneiſse, oder irgend andere chemisch-mechanische Agentien waren, läſst er dahin gestellt.

Es ist nicht einen Augenblick zweifelhaft, daſs es niedergehende Gewässer waren, deren Kohlensäure- und Sauerstoff-Gehalt die genannten Zersetzungen bewirkt hat; denn

*) Die Umgebungen von *Teplitz* und *Bilin* u. s. w. 1840. S. 221.

an aufsteigende kohlensaure Wasser, welche in geschlossenen Canälen geflossen wären, ist, bei der bedeutenden Mächtigkeit des Ganges, nicht zu denken (S. 608). Zwischen dem Basalte und Gneifse, wo, in Folge der Zusammenziehung des ersteren, Klüfte entstanden sind, drangen Gewässer zuerst ein, verbreiteten sich in beide Gesteine und zersetzten sie, so weit sie drangen. Die Entstehung von wasserhaltigen Zersetzungsproducten, wie Eisenoxydhydrat, Thon, Cimolit u. s. w. schliefst jede Mitwirkung des Feuers aus. Es ist keine Frage, dafs die Zersetzung noch fortdauert und dafs, nach einem längeren Zeitraume, auch der in der Mitte des Ganges noch übrige Basalt in dieselben Massen umgewandelt werden wird, wie wir sie zwischen ihm und dem Nebengesteine finden. Ueber kurz oder lang wird daher die basaltische Gangmasse die Beschaffenheit annehmen, wie wir sie so häufig in Basaltgängen wahrnehmen: aller Basalt wird sich in eine thonige Masse umwandeln, aus welcher aller Kalk verschwindet, so dafs, wie ich häufig gefunden habe, Säuren kein Brausen mehr erregen *).

Die grünliche Färbung des Gesteins und der Augitkry-

*) Die Vermuthung liegt nahe, dafs die Basalt-Conglomerate, welche in den Basaltkegeln so häufig das Liegende des Basalts bilden, oder ihn mantelförmig umgeben, auf gleiche Weise entstanden sein können. Die Bedingungen zu ihrer Bildung, die Gewässer, sind hier, wie in dem angeführten Basaltgange gegeben. Wenn Theile eines Gesteins mehr, andere weniger der Zersetzung unterworfen sind, müssen sich stets Conglomerate bilden. Wir sehen diefs in Basaltmassen häufig: da, wo sie gegen Tage dem Zutritte der Gewässer ausgesetzt sind, bilden sie einzelne rundliche Knollen, zwischen welchen ganz zu Thon verwitterte Massen sich befinden, während an anderen, den Gewässern weniger ausgesetzten Stellen noch unversehrte Basaltsäulen vorkommen. Wir wollen indefs damit nicht behaupten, dafs die Basalt-Conglomerate nicht auch durch eine mechanische Wirkung ursprünglich gebildet worden sein können. In diesem Falle würden die Gewässer nur um so leichter zersetzend eingewirkt haben, weil sich ihnen gröfsere Berührungsflächen dargeboten hätten. An eine mechanische Wirkung ist um so mehr zu denken, wenn zwischen dem Basalt-Conglomerate Stücke des Nebengesteins, welches durchbrochen worden, sich finden.

Digitized by Google

stalle läfst auf ein, der Grünerde ähnliches, Eisenoxydul-Silicat, der Anauxit auf ein Magnesia-Silicat schliefsen, welche sich, wie Rammelsberg's Analyse zeigt, bilden mufsten. Der Ueberschufs der Kieselsäure von dem zersetzten Augit findet sich in der bemerkten dichten Kieselmasse. So viel, als die Gewässer von den Zersetzungsproducten auflösen konnten, führten sie fort. So mag der Kalk mit dem Kohlensäure-Gehalte der Gewässer als Carbonat, die Magnesia als Silicat fortgeführt worden sein.

So wie zu *Bilin* Tagewasser mit ihrem geringen Kohlensäuregehalt die Umwandlung des Augits in Cimolit bewirkt haben, so war es auf der Insel *Milo* die, durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs entstandene Schwefelsäure, welche hier Feldspath-Gesteine zersetzt hat. Die gröfsere Menge der Kieselsäure im Feldspathe finden wir hier, weil eine kräftigere Säure, als Kohlensäure, das Zersetzungsmittel war, gröfstentheils im gelatinirenden Zustande, geringeren Theils als Quarz, und dafs diese Säure Schwefelsäure war, zeigen die Spuren desselben im Cimolit (S. 767).

Sind Augite für eine lange Zeit der Wirkung von Schwefelsäure ausgesetzt, so ist es begreiflich, wie nach und nach auch die Thonerde extrahirt und als schwefelsaures Salz fortgeführt werden kann.

Eine solche Bewandtnifs hat es unstreitig mit den verwitterten Augitkrystallen in einem ganz porösen, zelligen, gelblichweifsen Gesteine vom *Vesuv*. Nach Rammelsberg's *) Analyse wurden aus diesen Krystallen alle Basen der ursprünglichen Mischung, selbst die Thonerde, bis auf geringe Ueberreste extrahirt, so dafs die Kieselsäure relativ bis auf 85 Proc. stieg. Die von demselben aufgeworfene Frage, ob nicht in der Nähe des Vulkans stärkere Säuren, als die Kohlensäure der Luft, ihren Angriff auf den Augit ausübten, und auch die schwache Basis, die Thonerde, fortführten, läfst sich nur bejahend beantworten.

Alles was vom Cimolit gilt, hat auch Bezug auf den Halloysit, dessen Vorkommen in knolligen und nierenförmigen Massen, unter andern im Diluvial-Thon bei *Ecogne*, im De-

*) a. a. O.

partement der *Ardennen* und in tertiären Formationen der *Champagne* eine ähnliche Entstehung zeigt. An den Halloysit schliefst sich der Pholerit an, der als Ausfüllung von Spalten in Eisenerz-Massen und in Schichten von Sandstein und Kohlenschiefer (*Fins* im *Allier*-Departement, Gegend von *Mons* u. s. w.) vorkommt. Beide Fossilien sind durch Zersetzung eines, wahrscheinlich feldspathigen Gesteins, oder aus Ueberresten desselben entstanden; die Zersetzung ist aber weniger weit, als beim Cimolit, fortgeschritten, weil jene mehr Thonerde enthalten, als dieser. Auch auf der Insel *Milo* fand Sauvage in tertiärem Gebiete Halloysit, aus der Zersetzung eines Feldspath-Gesteins durch Schwefelsäure hervorgegangen. In diesem Fossile war mehr Quarz und weniger gelatinirende Kieselsäure, als im Cimolit vorhanden.

Hierher gehören endlich auch der Lenzinit, Nontronit, Tuesit, Wörthit, Kollyrit und Scarbroit. Sie sind wasserhaltige Thonerdesilicate, welche von concentrirter Schwefelsäure vollkommen, von anderen Säuren dagegen oft nur unvollständig zersetzt werden *).

Der Kollyrit, welcher auf Gängen im Sandsteine (*Weifsenfels* in *Sachsen*), im Trachyt (*Schemnitz* in *Ungarn*), auf Trümmern von Blasenräumen in Wacke (*Laubach* in der *Wetterau*), als Ueberzug auf eisenschüssigem Quarzgesteine (Berg *Ezquerra* in den *Pyrenäen*) vorkommt, erscheint blofs als ein Absatz aus Gewässern. Unter allen Thonerdesilicaten enthält er die gröfste Menge Thonerde und die geringste Menge Kieselsäure.

Wenn in den vorstehenden wasserhaltigen Thonerdesilicaten aufser der Thonerde keine anderen Basen, oder doch nur geringe Mengen davon sich finden: so treten dagegen in den übrigen Silicaten andere Basen in gröfserer Menge auf. So finden sich im Bol, Fettbol, Rhodalit, im Eisensteinmark, in der Bergseife, im Plinthit beträchtliche Quantitäten Eisenoxyd. Die drei ersteren, welche in Klüften, auf Gängen und im Mandelstein vorkommen, können nur Absätze aus Gewässern sein; die letzteren, welche lagerförmig sich finden,

*) Rammelsberg's Handwörterbuch. Zweite Abth. S. 211. Erstes Suppl S. 144. und zweit. Suppl. S. 150.

Digitized by Google

scheinen an Ort und Stelle umgewandelte Gesteine zu sein. Im Allophan und im Schrötterit finden wir etwas Kupferoxyd, welches die Gewässer theils aus Kupfererz-Lagerstätten, theils aus dem Nebengesteine aufgenommen haben, im Miloschin erscheint sogar Chromoxyd. Im Pfeifenstein, Rosellan, Polyargit, Bildstein, Gilbertit und Huronit treten theils Kali, theils Natron, theils Kalk und Magnesia auf.

Dafs sich auf nassem Wege auch wasserfreie Thonerdesilicate bilden können, zeigen der Sillimanit, das Steinmark, das Talksteinmark und das Vorkommen des Sillimanits auf Quarz-Gängen im Gneifse (*Saybrook* in *Connecticut*); das des Steinmarks in schmalen Gängen, in Erzgängen, in Kluftflächen oder Blasenräumen verschiedener, theils krystallinischer, theils sedimentärer Gesteine läfst schliefsen, dafs beide Fossilien aus wässrigen Auflösungen sich absetzen können. Da Steinmark aber auch in Pseudomorphosen nach Feldspath und Topas vorkommt: so sieht man, wie es gleichfalls an Ort und Stelle durch Umwandlung dieser Fossilien entstehen kann. Dagegen zeigen wiederum die Verdrängungs-Pseudomorphosen des Steinmarks nach Formen von Flufsspath seinen Absatz aus Gewässern, während letzterer von denselben fortgeführt wurde.

Die Thonerdesilicate sind noch schwerlöslicher im Wasser, als die Magnesiasilicate. Das Thonerdesilicat, welches man erhält, wenn eine heifse Auflösung von Alaun durch kieselsaures Alkali niedergeschlagen wird, löste sich

in einem Versuche in 1 Th. 334600 Th. reinen Wassers
in einem zweiten in 1 Th. 179050 „ „ „

auf. Dafs auch in der Natur Thonerdesilicat im Wasser aufgelöst vorkommt, ersehen wir aus den angeführten Fundorten mancher Thonerdesilicate in Spalten und Drusenräumen, so wie aus der Gegenwart der Thonerde in Quellen. Es ist mit Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, dafs die Thonerde, welche viele Analysen in Quellen nachweisen, niemals als solche, sondern stets als Silicat darin vorhanden ist.

Einfache Eisenoxydul-Silicate.

Die Kieselsäure hat eine grofse Verwandtschaft zum Eisenoxydul. Man bemerkt diefs, wenn wasserfreie Silicate, wel-

Digitized by Google

che dieses Oxydul (unter andern Hüttenschlacken, welche sich bei metallurgischen Processen bilden) enthalten, mit Salzsäure behandelt werden. Die sich ausscheidende Kieselsäure hält diese Base hartnäckig zurück und ist defshalb mehr oder weniger grün gefärbt. Das Eisenoxydul läfst sich als solches kaum durch mehrtägiges Digeriren mit concentrirter Salzsäure von der Kieselsäure trennen. Nur durch Salpetersäure, welche Eisenoxyd bildet, das zur Kieselsäure eine sehr geringe Verwandtschaft hat, kann man die vollständige Scheidung beider Stoffe bewirken *). Die wasserhaltigen Eisenoxydul-Silicate, wie z. B. der Hisingerit, werden hingegen viel leichter durch Salzsäure zersetzt.

Dafs Eisenoxydul-Silicate in Gewässern, namentlich in eisenhaltigen Säuerlingen, aufgelöst vorkommen, ist nicht zu bezweifeln; denn warum sollte sich nicht die grofse Verwandtschaft der Kieselsäure zum Eisenoxydul in Gewässern äufsern, welche beide Substanzen aufgelöst enthalten? — Im aufgelösten Zustande können aber die Eisenoxydul-Silicate nur so lange bestehen, als der atmosphärische Sauerstoff ausgeschlossen bleibt. Daher scheidet sich das Eisenoxydul aus jenen Säuerlingen, so wie sie zu Tage kommen und besonders in den Abfluſs-Canälen und da, wo diese Gewässer stagniren, als Eisenoxydhydrat ab, und daher kommt es, dafs dieses Hydrat meist Kieselsäure enthält **).

Das Vorkommen wasserhaltiger Eisenoxydul-Silicate liefert weitere Beweise von ihrer Gegenwart in Gewässern, da solche Silicate nur auf nassem Wege entstanden sein können.

Der Hisingerit, welcher Eisenoxyduloxyd enthält, findet

---

*) Kersten in Schweigg. Journ. Bd. LXVI. S. 15.

**) In den Analysen solcher eisenhaltiger Säuerlinge wird bekanntlich das Eisenoxydul stets als Carbonat aufgeführt. Es ist aber gewifs entweder in seiner ganzen Menge, oder wenigstens theilweise mit Kieselsäure verbunden; denn das oben angegebene Verhalten der starken Salzsäure zu den Eisenoxydul-Silicaten läfst vermuthen, dafs diese Silicate auch im aufgelösten Zustande der schwachen freien Kohlensäure widerstehen. In den süfsen eisenhaltigen Gewässern, in denen wenig oder gar keine freie Kohlensäure vorhanden, ist dieſs um so mehr zu vermuthen.

Digitized by Google

sich mit Kalkspath auf der *Gillinge*-Grube und zu *Riddarhyttan* in *Södermannland*, so wie zu *Bodenmais* in *Baiern* (Thraulit nach v. Kobell). Sein Vorkommen in derben Massen, mit schaliger Zusammensetzung, kugelig und nierenförmig, zeigt deutlich seine Bildung auf nassem Wege. Der ihn begleitende Kalkspath ist wahrscheinlich von denselben Gewässern abgesetzt worden. Ob sein Oxyd durch Oxydation des Oxyduls, während des Absatzes, oder später entstanden sei, muſs dahin gestellt bleiben.

Der Pinguit, welcher sich in derben Massen findet, kommt in Drusenräumen auf Barytspath-Gängen in Gneifs (*Wolkenstein* und *Geilsdorf* in *Sachsen*), auf Rotheisenstein-Gängen (*Elbingerode* auf dem *Harz*) und in Klüften von Basalt (*Pflasterkaute* bei *Eisenach*) vor. In letzterem Fundorte haben ohne Zweifel die Eisenoxydulsilicate des Basalts das Material geliefert.

Der Chamoisit, welcher in derben Massen von körniger bis dichter Zusammensetzung und erdig zu *Chamoison* in *Valais* vorkommt, gehört in dieselbe Kategorie.

Der Fayalit, welcher theils lose, theils in einem vulkanischen Gesteine sitzend (*Fayal, Pico* und *Ponta de Loma* auf den *Azoren*), scheint von zersetztem Olivin herzurühren. Ein geringer Gehalt von Bleioxyd und Kupferoxyd deutet darauf hin, da letzteres im Olivin gefunden wird. Ersteres ist freilich noch nicht darin gefunden worden.

Mehrere dieser Eisenoxydul-Silicate finden sich krystallisirt. Dahin gehören:

Der Sideroschisolith, welcher in Klüften und Drusenräumen von Leberkies mit Eisenspath zu *Congonhas do Campo* in *Brasilien* vorkommt.

Der Chlorophäit, der sich in Blasenräumen von Basalt mit Kalkspath (Insel *Rum* bei *Schottland*, *Faröer*), in Blasenräumen basaltischen Gesteins (*New-Castle* und *Felton* in *Northumberland*, *Island*, *Gill* in *Massachusets*, hier mit Grünerde begleitet), von Diorit (unfern *Belfast* in *Irland*), von Mandelstein (*New-Holland*, *Neu-Schottland*, *Greenfield* und *Deerfield*), von Porphyr (*Uruguay*) findet, und, nach Forchhammer, nur Eisenoxydul enthält, zeigt deutlich seine Bildung aus Gewässern, welche ihn in die Drusenräume geführt haben.

Digitized by Google

Die Umwandlung, welche er an der Luft erleidet, soll die zu Hisingerit sein, welches darauf hindeutet, dafs das Eisenoxydul in diesem, erst nach seiner Bildung, in Oxyd sich umgewandelt habe.

Der Stilpnomelan, welcher blofs im Thonschiefer-Gebirge (*Obergrund* in *Oesterreichisch Schlesien*) vorkommt, zeigt, dafs auch in einem sedimentären Gesteine Eisenoxydul-Silicate sich bilden können, welches um so weniger befremden kann, da, nach meinen Versuchen, der Thonschiefer dieselben und um so mehr enthält, je grüner er gefärbt ist.

Der Lievrit, welcher sich auf einem Lager im Glimmerschiefer mit Hornblende, Strahlstein, Quarz (*Elba*), im Glimmerschiefer mit Epidot und Malakolith (*Zschorlau* in *Sachsen*), auf einem Strahlstein-Lager im Hornblendeschiefer (*Kupferberg* in *Schlesien*), auf Drusen im Quarz (*Rhode-Island*, in den *Vereinigten Staaten*, *Skeen* in *Norwegen*) findet, zeigt, was jene ersten Fundorte betrifft, seinen wahrscheinlichen Ursprung aus Hornblende.

Ob die wasserhaltigen Eisen-Silicate, welche das Eisen ganz (Anthosiderit, Nontronit) oder theilweise (Hisingerit, Sideroschisolith, Pinguit) als Oxyd enthalten, als solche gebildet worden oder ob sich das Eisenoxydul erst später in Oxyd umgewandelt hat, ist nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden. Die beim Chlorophäit gemachte Bemerkung scheint für das letztere zu sprechen.

Zu den Eisenoxydul-Silicaten gehört auch die Grünerde. Dafs auch in den drei von Klaproth analysirten Varietäten das Eisen nicht als Oxyd, wie er angiebt, sondern als Oxydul enthalten sei, wurde schon früher (S. 454) bemerkt. Da sie mit Kali oder Baryt aufgeschlossen werden mufsten: so konnte Eisenoxydul als solches nicht aufgefunden werden. Dafs in anderen Grünerden wirklich Eisenoxydul nachgewiesen worden, wurde dort gleichfalls angeführt *).

*) Reducirt man in Klaproth's Analysen das Eisenoxyd auf Oxydul, so ergiebt sich natürlich ein Verlust, der bei der Grünerde von *Verona*, wenn man den in der Analyse zurechnet, bis auf 4 Proc. steigt. Diefs rührt aber ohne Zweifel von der fehlerhaften Bestimmung des Wassers her; denn da sich die Grünerde beim Glühen höher oxydirte, so wurde das Wasser um eben so viel zu klein gefunden, als der aufgenommene Sauerstoff betrug.

Digitized by Google

Das Vorkommen der Grünerde in zersetztem Mandelsteine am *Monte Baldo* und in Blasenräumen vieler basaltischen und doleritischen Mandelsteine und Augitporphyre, die Bekleidung der Wände der Mandelsteine, die Erfüllung und der Ueberzug hohler Stalactiten und nierenförmiger Gebilde von Chalcedon mit Grünerde (*Faröer*), ihr häufiges Vorkommen mit Zeolithen, die oft durch Grünerde gefärbt sind *) (*Island*), der durch sie gefärbte Bitterkalk, alles dieses spricht entschieden für ihre Bildung auf nassem Wege.

Ihr Ursprung aus Augit zeigt sich da unverkennbar, wo sie sich in Umwandlungs-Pseudomorphosen nach diesem Fossile findet, wie im Augitporphyr von *Pozza* in *Tyrol*, in welchem sich die verschiedenen Grade der Umwandlung deutlich wahrnehmen lassen. Diese Umwandlung beginnt aufsen und schreitet nach innen fort. Zuerst überzieht sich die Oberfläche mit einer grünen Rinde; diese wird dicker, dringt aber nicht gleichförmig, sondern hauptsächlich zwischen den leichter spaltbaren Blätterdurchgängen vor, so dafs man bei Krystallen, die eine solche vorgerückte Umwandlung zeigen, Grünerde und ursprüngliche Augitmasse durch einander gemengt sieht. Endlich verschwindet auch letztere, und nur die Form der früheren Substanz bleibt zurück **).

Diese Erscheinungen zeigen ganz klar die durch Gewässer bewirkte Unwandlung und das Eindringen derselben zwischen die leicht spaltbaren Blätterdurchgänge des Augits. Indem aber hier die Umwandlung dieses Fossils in Grünerde an Ort und Stelle erfolgt, so fragt es sich, ob die Gewässer vielleicht einen Theil des Eisenoxydul-Silicats fortführen und in Drusenräumen wieder absetzen? — Wenn dieſs so ist, so würde nur ein geringer Theil von der umgewandelten Substanz fortgeführt werden.

Das Auffallendste ist, bemerkt Rammelsberg ***), der nicht unbeträchtliche Alkali-Gehalt in dem pseudomorphosirten Augit, der um so räthselhafter erscheint, als dieses

---

*) Im Kapitel von den Einschlüssen in Blasenräumen, im zweiten Bande, kommen wir auf dieses Vorkommen zurück.

**) Blum die Pseudomorphosen S. 207.

***) Poggend. Annal. Bd. XLIX. S. 393.

Digitized by Google

Fossil kein Alkali enthält. Dieser Gehalt kann keine andere Erklärung finden, als dafs die Gewässer, welche die Umwandlung bewirkt haben, ein Alkali enthielten. Der Ursprung desselben ist nicht schwer zu deuten. Die Gewässer, welche durch den Augitporphyr filtriren, zersetzen die feldspathige Grundmasse (Labrador) und führen ein lösliches alkalisches Silicat fort. Ueberdiefs zeigt die Gegenwart der kohlensauren Kalkerde in dem umgewandelten Augit, dafs jene Gewässer dieses Carbonat, wahrscheinlich von zersetztem Labrador oder von einem anderen Kalksilicate herrührend, entweder mit sich führten, oder dafs sie sich auf Kosten ihres Kohlensäuregehaltes aus dem Augit selbst bildeten.

Da auch die drei von Klaproth analysirten Grünerden so wie die grünen Körner aus chloritischer Kreide, nach Berthier, Alkalien enthielten, so ist die Möglichkeit, ja die Wahrscheinlichkeit gegeben, dafs auch diese von zersetztem Augit in einem Labrador-Gesteine herrühren.

Blum, durch Rammelsberg's Untersuchung aufmerksam gemacht, fand, dafs die meisten pseudomorphosirten Augitkrystalle mit Säuren lebhaft brausen, und nahm fast in allen gröfsere oder geringere Anhäufungen von kohlensaurem Kalke wahr. Bei einigen sah er höchst feine Lagen desselben mit denen von Grünerde in der Richtung der vollkommenen Spaltungsflächen wechseln, bei anderen, und das ist der häufigere Fall, zeigte sich der Kalkspath in einzelnen kleinen, unregelmäfsigen Parthieen ausgeschieden.

Obgleich dieser kohlensaure Kalk durch Gewässer zugeführt worden sein konnte, indem etwa ein Austausch zwischen dem von denselben aufgenommenen Eisenoxydul-Silicat und dem abgesetzten Kalkspath statt fand: so möchten wir uns doch mehr für eine Bildung an Ort und Stelle entscheiden, da, nach Blum's Bemerkung, auch die Gebirgsart, welche jene veränderten Augitkrystalle umschliefst, häufig sehr reich an kohlensaurem Kalke ist. Diefs ist übrigens nicht blofs dem dortigen Mandelsteingebirge eigen; auch bei *Oberstein* braust das Nebengestein der Drusenräume überall mit Säuren und zeigt dadurch seinen zersetzten Zustand.

Vergleicht man Klaproth's und Berthier's Analysen mit Rammelsberg's Analyse der zersetzten Augitkrystalle

Digitized by Google

vom *Fassathale*: so zeigt sich bei aller Verschiedenheit in den relativen Bestandtheilen doch, besonders wenn man bedenkt, dafs diese Fossilien Zersetzungsproducte ohne selbstständige Krystallform sind, eine gewisse Uebereinstimmung. Die Kieselsäure schwankt in diesen fünf Analysen zwischen 50 und 54 Proc. Es ist daher nicht schwierig zu begreifen, wie diese Grünerden und grünen Körner aus Augiten entstanden sein können; um so weniger, da letztere gleichfalls eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben. Man würde freilich nicht an eine solche Entstehung denken, wenn nicht Rammelsberg's Analyse vorläge; da aber das von diesem Chemiker analysirte Fossil nachweisbar vom Augit abstammt: so sieht man daraus, dafs bei der Verwitterung eines Alkali-freien Fossils ein Alkali-haltiges entstehen könne. Dafs dieses Alkali wahrscheinlich von Labrador herrührt, haben wir schon bemerkt.

Diese Aufnahme von Alkalien bei Umwandlung der Fossilien steht übrigens keineswegs vereinzelt da. Die Umwandlung des Andalusits in Glimmer, die schon mehrmals berührte Umwandlungs-Reihe des Cordierits in verschiedene Fossilien und zuletzt in Glimmer zeigen gleichfalls, wie aus Alkali-freien Fossilien Alkali-haltige werden können.

Die Alkalien sind jedoch keineswegs constante Bestandtheile der Grünerde; denn die von Hisinger untersuchte aus dem Magneteisenstein-Lager des *Grengesberges* in *Dalarne*, und die von Turner *) analysirten grünen Körner des Grünsandes enthalten kein Alkali. Dana und Rodgers **) fanden in diesen Körnern, aus der Grünsand-Formation *Nordamerika's*, theils Kali, theils nicht.

Wenn unzweifelhaft die Grünerde und die grünen Körner aus Augit entstehen können: so soll damit nicht gesagt werden, dafs sie alle daraus entstanden sind. Die dem Augit so nahe stehende Hornblende kann gleichfalls das Material geliefert haben. Das unten bemerkte so häufige Zusammenvorkommen der grünen Körner mit Glimmer in tertiären Bil-

*) Phil. Mag Bd. XI. S. 36.

**) Dana Syst. of Min. p. 525.

Digitized by Google

dungen macht die Vermuthung wahrscheinlich, dafs auch Glimmer das Material geliefert haben könne.

Die grünen Körner haben eine sehr ausgedehnte Verbreitung in der Kreide-Gruppe und in den tertiären Bildungen, und sind daher von besonderer geologischer Wichtigkeit.

Man findet sie in den kalkigen, wie in den sandigen und thonigen Bildungen *) der Kreide-Gruppe, so im südwestlichen *England*, in der Nähe von *Valenciennes*, in der Gegend von *Aachen*, an dem Südrande der grofsen Fläche von *Münster* in *Westphalen*, in der Gegend von *Halberstadt* und *Blankenburg* u. s. w. Es ist wahrscheinlich, dafs die grüne und bläuliche Färbung mancher Thon- und Mergel-Schichten in dieser Gruppe, wie bei *Valenciennes*, in *Westphalen*, in *Polen*, die grünen Mergel, die mit dichten, weifsen Kalksteinen abwechseln, von demselben Eisenoxydulsilicat, nur in sehr zerkleinertem Zustande, herrühren. Im *Plauenschen* Grunde finden sich unter den Kalkmergeln mannichfaltige Schichten, welche nach unten in ein grobes, grünes Conglomerat übergehen. Der Mergel in einem ziemlich verbreiteten eisenschüssigen Sandgebilde in *Nordamerika* ist bisweilen gelblichbraun, mit grünen Körnern erfüllt und enthält sehr viele Glimmerblättchen **). in dem Macigno in *Toscana* und *Ligurien* fehlen sie hingegen gänzlich ***).

In den tertiären Schichten sind sie nicht so allgemein, wie in der Kreide-Gruppe. Sehr hervortretend ist der Grünsand in den Bildungen über der Kreide in *England*. Zu *Woolwich* und auf der Insel *Wight* findet er sich unmittelbar über der Kreide und sogar die Feuersteine aus derselben sind grün überzogen. Der auf dem *London*-Thon liegende Sand enthält einen blättrigen grünen Thon mit grünem Sande und mit wei-

---

*) In *Calais*, wo man 1068 Fufs tief nach einem artesischen Brunnen bohrte, fand man, nachdem man Kreideschichten von 718 F. durchbohrt hatte, eine 2,7 F. mächtige Kreideschicht mit grünen Körnern, noch tiefer Thon, zuerst glimmerhaltig und dann mit grünen Körnern, und letztere auch in einem darunter liegenden Sandsteine. Compt. rend. 1847. T. XXIV. p. 323.

**) De la Beche Geognosie von v. Dechen. S. 291 ff.

***) Compt. rend. 1845. No. 2. 13. Janv.

Digitized by Google

ſsem, gelbem und röthlichem Mergel abwechselnd, der viele grüne Körner enthält. In den unteren Schichten des Grobkalkes in den *Pariser* Bildungen trifft man Grünerde an. Grüner Sand findet sich auch bei *Bregenz* und am *Kressenberge* bei *Braunstein* in *Baiern*. Am oberen Ende des *Bodensee's* und in der *Gosau*, in den *Salzburger Alpen*, kommt auf der Kreide ein grüner glimmeriger Sandstein vor. In den *Oesterreichischen* und *Baierschen Alpen* finden sich die grünen Körner gleichfalls zwischen Kreide und Grobkalk. Von den grünen und blauen Mergeln und Thonen in den tertiären Gebilden gilt wohl dasselbe, was oben von diesen Lagern in der Kreidegruppe bemerkt wurde. Die verschiedenen Uebergänge von grün in blau, blaugrau und bräunlich rühren wahrscheinlich von der allmähligen Verwitterung des grünen Eisenoxydulsilicats her, da wir bei der allmähligen Oxydation des Eisenoxydulhydrats und des kohlensauren Eisenoxyduls ähnliche Farben-Uebergänge wahrnehmen. Auffallend ist es, daſs in der ausgebreiteten Braunkohlen-Formation des nördlichen *Deutschlands* keine grünen Körner vorkommen. Sollte dieſs vielleicht davon herrühren, daſs diese tertiären Gebilde nicht auf der Kreide liegen, woraus die grünen Körner in den oben genannten tertiären Bildungen abzustammen, oder gleichen Ursprung mit jenen in der Kreide zu haben scheinen? —

Die so groſse Verbreitung der grünen Körner in der Kreide-Gruppe zeigt, daſs bei der Bildung dieser Formation das Material, woraus jenes Eisenoxydul-Silicat entstehen konnte, in groſser Menge vorhanden war. Denkt man zunächst an augitische Gesteine, so läſst sich damit das Vorkommen der grünen Körner in den kalkigen und thonigen Bildungen der Kreide-Gruppe, in welchen sie sich finden, wohl einigen. Schwierig ist aber ihr so häufiges Vorkommen in den sandigen Bildungen, im Grünsande, zu begreifen, da augitische Gesteine Quarz nicht als wesentlichen Gemengtheil enthalten. Führen uns die Sandstein-Bildungen stets auf granitische Gesteine, deren Quarze Material für jene liefern konnten: so wird die Vermuthung wahrscheinlicher, daſs die grünen Körner in den sandigen Bildungen der Kreide-Gruppe von zersetztem Glimmer herrühren. Mehrere Varietäten dieses Fossils, wie unter andern der Glimmer von *Miask*, enthalten wirklich Kie-

Digitized by Google

selsäure, Eisenoxydul, Thonerde, Kali u. s. w. ziemlich nahe in denselben Verhältnissen, wie z. B. in der Grünerde von *Lossofsna* in *Ostpreufsen* in tertiären Bildungen.

An die grünen Körner in den jüngern sedimentären Bildungen können wir die grün gefärbten Fossilien reihen, welche fast alle sedimentären Formationen von der Grauwacke bis zur Kreide durchlaufen. Abgesehen von dem bedeutenden Magnesia-Gehalte im Chlorit, der indefs im Chloritoid gänzlich fehlt, könnte man sogar diese Fossilien gleichfalls anreihen; denn sie scheinen das grünfärbende Princip im Thonschiefer zu sein. In acht Varietäten des Schiefers der Silurischen Formation der *Ardennen* fand wenigstens Sauvage wahren Chlorit *).

Wenn wir sehen, dafs in den krystallinischen Gesteinen die, mehrere Basen enthaltenden Eisenoxydul-Silicate, wie z. B. der Augit, so leicht durch höhere Oxydation des Eisenoxyduls zersetzt werden: so mufs es auffallen, dafs sich das Eisenoxydul-Silicat der Grünerde in jenen Sedimenten, während ihres Absatzes im Meere, bis auf den heutigen Tag erhalten hat, und dafs selbst da, wo Gesteine eine völlige Zersetzung erlitten haben, unter den Zersetzungsproducten grüne Körner sich finden.

So fand Sauvage in dem oben (S. 768) erwähnten Gaize, welcher das Liegende der Kreide bildet, neben 56 Proc. gallertartiger Kieselsäure, 12 Proc. eines sehr feinen grünen Sandes (Chlorit). Jene Kieselsäure weiset einen sehr energischen Zersetzungsprocefs, vielleicht, wie wir vermuthet haben, durch Schwefelsäure, aus Schwefelwasserstoff entstanden, nach. Gleichwohl hatte sich der grüne Sand, der ohne Zweifel ein Eisenoxydul-Silicat ist, erhalten; ja, es mag sein, dafs sich dieses Silicat, während jener Zersetzung aus irgend einem zusammengesetzten Eisenoxydul-Silicat, vielleicht aus Glimmer, erst gebildet hat.

Die schwierige Zersetzbarkeit der grünen Körner zeigt sich auch bei der chemischen Analyse. Berthier konnte die grünen Körner aus der Kreide theils nur durch Kochen mit Königswasser zerlegen, theils wurden sie selbst davon

*) Annal. des mines, quatrième série T. VII. p. 411.

Digitized by Google

nicht angegriffen. Die ganz mit grünen Puncten und Körnern erfüllten Mergel, bei *Unna* in *Westphalen*, liefern einen guten Baustein, der sich an der Luft wenig verändert, welches gleichfalls für die schwierige Zersetzung dieses Eisenoxydul-silicats spricht.

An die Erhaltung der Eisenoxydul-Silicate in den sedimentären Formationen knüpft sich die Möglichkeit, dafs auch in diesen eisenhaltige Quellen und daraus Eisenerze, sei es in Lagern oder in Gängen, sich bilden können.

Jene schwierige Zersetzung eines Fossils, welches durch theilweise Zerlegung eines ursprünglichen zusammengesetzten Eisenoxydul-Silicats entstanden ist, scheint von dem fehlenden Kalke herzurühren; denn nur in der Grünerde von *Lossofsna* zeigt sich eine geringe Menge (2,5 Proc.) dieser Erde. Wir finden wenigstens, dafs ursprüngliche Silicate um so leichter zersetzt werden, je mehr sie Kalk enthalten. Die in basaltischen Gesteinen, im Augitporphyr, vorkommenden und so leicht zersetzbaren Augite gehören stets zu den kalkreichen Silicaten; je mehr die Feldspathe Kalk enthalten (Labrador), desto leichter verwittern sie; der kalkfreie Glimmer verwittert unter allen ursprünglichen Silicaten am schwierigsten. Es ist begreiflich, dafs ein Eisenoxydul-Silicat, wie z. B. ein kalkreicher Augit, wenn ihm durch Gewässer Kalk entzogen wird, ohne dafs das Eisenoxydul zu Oxyd wird (was an Stellen, die nicht dem unmittelbaren Luftzutritte ausgesetzt sind, wie im Innern der Mandelstein-Gebirge, wo sich die Grünerde findet, der Fall ist) durch diese theilweise Zersetzung bei weitem schwieriger zersetzbar wird, als er vorher war. Die leichte Verwitterbarkeit kalkhaltiger Fossilien rührt daher von der grofsen Verwandtschaft des Kalks zur Kohlensäure her.

Ganz anders verhalten sich dagegen die Magnesia-haltigen Fossilien. Von diesen sollte man, wenn auch die Magnesia eine geringere Neigung besitzt, sich mit Kohlensäure zu verbinden, gleichfalls eine leichte Verwitterung erwarten; dieſs ist aber nicht der Fall. Die bis zu 14 Proc. steigende Magnesia der Grünerde befördert keineswegs ihre Zersetzbarkeit; der Magnesiaglimmer, in welchem diese Erde bis zu 28,8 Proc. steigt, wird keineswegs leichter zersetzt, als der Magnesia-freie Kaliglimmer. Am meisten zeigt sich die schwierige Verwit-

terbarkeit der Magnesia-reichen Fossilien im Specksteine, in welchem diese Erde bis auf 34 Proc. steigt, und doch wandelt er sich nicht in Magnesiacarbonat um, was freilich auch darin seinen Grund haben mag, dafs dieses Fossil, als eine dichte Masse, den Zutritt Kohlensäure-haltiger Gewässer nicht gestattet.

Mehrere der oben angeführten Eisenoxydul-Silicate bilden durch ihren Gehalt an anderen Basen, Magnesia, Thonerde, Manganoxydul und Kalkerde, den Uebergang zu den Silicaten dieser Erden.

Einfache wasserhaltige Manganoxydul-Silicate.

So wie sich aus Augit Grünerde und ähnliche Eisenoxydul-Silicate bilden: so scheinen auch die wasserhaltigen Manganoxydul-Silicate aus Manganoxydul-haltigem Augit (Kalk-Mangan-Augit und Eisen-Mangan-Augit) hervorzugehen. Sowohl der rothe Mangankiesel (Kieselmangan, Rothbraunsteinerz), welcher auf Magneteisen-Lagerstätten im Gneifs (*Langbanshyttan* in *Schweden* und an mehreren anderen Orten) und in losen Blöcken (*Cummington* in *Massachusets*) vorkommt, als auch der Bustamit (*Real de Minas de Fetela* in *Mexico*), sind, nach Berzelius und Dumas, wasserfreie Doppelsilicate aus Manganoxydul und Kalkerde, welche von Säuren nicht merklich angegriffen werden. Ein Fossil von *Franklin* in *New-Jersey* enthält nach Thomson keine Kalkerde, aber 2,7 Proc. Wasser. Damit ist identisch der von Rammelsberg analysirte Tephroit von *Sparta* in *New-Jersey* *), der nur Spuren von Kalk und Magnesia enthielt.

In dem Kieselmangan von *Franklin* in *New-Jersey* findet sich nach Thomson keine Kalkerde, dagegen Eisenoxydul. Er ist ein Eisen-Mangan-Augit, dessen Kohlensäure- (3,2 Proc.) und Wassergehalt (3 Proc.) anzeigen, dafs bereits eine Zersetzung durch Kohlensäure-haltige Gewässer begonnen hat. Dafs diese Zersetzung eine häufig vorkommende Erscheinung ist, zeigen die von Du-Menil **) untersuchten Kieselman-

*) Poggend. Annal. Bd. LXII. S. 146.

**) Gilbert's Annal. Bd. LXI. S. 194.

Digitized by Google

gane vom *Unterharze*, welche Kieselsäure und Manganoxydul, in sehr abweichenden Verhältnissen, Eisenoxydul, Spuren von Thonerde und Kalkerde, als zufällige Bestandtheile, dabei aber meist Kohlensäure, bis 7,5 Proc., enthalten. Säuren greifen diese Kieselmangane nur wenig an. Rammelsberg *) hält diese, Hornmangan, Allagit, Photicit, Rhodonit, Hydropit benannten Fossilien für Gemenge aus einem Manganoxydulsilicate, theils mit Quarzsubstanz, theils mit reinem und kohlensaurem Manganoxydul. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs diese Fossilien theils aus Kalk-Mangan-Augit, theils aus Eisen-Mangan-Augit hervorgegangen sind, so dafs in jenem der Kalk, in diesem das Eisenoxydul durch Kohlensäure-haltige Gewässer fortgeführt worden ist. In dem von Simpson **) analysirten Photicit fanden sich noch Kalk, Magnesia und Eisenoxydul (von jedem 1,4 bis 1,5 Proc.), wahrscheinlich Ueberreste von gröfseren Quantitäten dieser Basen in dem ursprünglichen Fossile; denn der Wassergehalt von 8,9 Proc. zeigt, dafs hier bedeutende Zersetzungen stattgefunden haben.

Dafs in diesen Manganoxydul-Silicaten theils Wasser, theils Kohlensäure in veränderlichen Quantitäten, theils gar nicht vorkommen, zeigt, dafs diese, die Zersetzung bedingenden Agentien erst im Laufe der Zeit aufgenommen worden sind. Die Analysen des Marcelin von *St. Marcel* in *Piemont* (Beudant) von Berzelius, Ewreinoff und Damour, welche übrigens sehr von einander abweichen, geben kein Wasser an. In dem Marcelin von *Tinzen* in *Graubündten* fand Berthier ebenfalls kein Wasser, Schweitzer dagegen 2,75 Proc., welches gleichfalls verschiedene Zustände der Zersetzung in diesen, wahrscheinlich nur gemengten Fossilien andeutet.

Der schwarze Mangankiesel von *Klapperud* in *Dalekarlien* stimmt, wenn man seinen Wassergehalt von 13 Proc. (nach Klaproth) abzieht, in seiner Zusammensetzung mit dem Tephroit überein. Wahrscheinlich ist er ein umgewandelter Tephroit; denn dieser überzieht sich leicht mit einer schwarzen Rinde. Diese Umwandlung scheint jedoch nicht blofs durch

*) Poggend. Annal. Bd. LXII. S. 145.

**) Ebendas. S. 147.

Digitized by Google

aufgenommenes Wasser, sondern auch durch aufgenommene Kohlensäure erfolgt zu sein; denn beim Auflösen in Salpetersäure bemerkte Klaproth *) ein Aufschäumen, woraus man auf beigemengtes kohlensaures Manganoxydul schliefsen kann.

Das augitartige Fossil von *Franklin*, Fowlerit, welches in seinen äufsern Eigenschaften sehr mit dem Tephroit übereinstimmt, enthält, nach Thomson, 3,2 Proc. Wasser. Da es 13 Proc. Eisenoxyd einschliefst, mithin bei weitem mehr, als der Tephroit, so ist es wohl nicht aus diesem, sondern aus einem Eisen-Mangan-Augit entstanden.

Der Troostit, welcher zu *Sparta* und *Sterling* in *New-Jersey* vorkommt, steht in seiner Zusammensetzung dem Fowlerit sehr nahe. Aufser Wasser enthält er auch Kohlensäure, zusammengenommen 7,3 Proc. Ohne Zweifel hat er dieselbe Abstammung, wie dieser.

So weit, als das Vorkommen der wasserhaltigen Manganoxydul-Silicate bekannt ist, scheinen sie durchgängig aus Manganoxydul-haltigen Augiten an Ort und Stelle entstanden zu sein. Ob sie auch aus Gewässern abgesetzt worden sind, wie wir es mit gutem Grunde von den Eisenoxydul-Silicaten vermuthen, bleibt zur Zeit noch unbestimmt. Die Bestandtheile der Manganoxydul-Silicate finden sich bekanntlich sehr häufig in Quellen, wenn auch das Manganoxydul nur in sehr geringen Mengen. Es scheint aber nicht, dafs sich dieses Oxydul mit Kieselsäure abscheidet. In den Drusenräumen im Mandelstein bei *Oberstein*, in welchen die kieselhaltigen Fossilien die vorherrschenden sind, finden sich nicht selten auf den Amethysten braune weiche Massen, die gröfstentheils aus Mangansuperoxyd bestehen. Hier fehlt es also weder an Kieselsäure, noch an Mangan; dennoch hat man, meines Wissens, noch nie in ihnen ein Manganoxydul-Silicat gefunden; Grünerde hingegen kommt in denselben sehr häufig vor.

Die Betrachtung der Kupferoxyd-, Wismuthoxyd-, Zinkoxyd-Silicate u. s. w., behalten wir dem Kapitel im zweiten Bande vor, welches von den Erzgängen handelt.

*) Beiträge. Bd. IV. S. 138.

Digitized by Google

Wir reihen einige allgemeine Bemerkungen an über die kieselsauren Alkalien, welche zwar als solche nirgends im Mineralreiche vorkommen, aber bei der Zersetzung zusammengesetzter Silicate (in deren am häufigsten verbreiteten Familien sie sich gerade als Hauptbestandtheile finden) von Gewässern extrahirt worden sein mufsten, und noch täglich extrahirt werden. Die kieselsauren Alkalien sind also Fossilien, welche im Mineralreiche nur im wässrigen Zustande bekannt sind.

Durch die Zersetzung der Feldspathe in Kaolin oder Thon mufsten, wenn man die ungeheuren Thonmassen betrachtet, die theils als unzusammenhängende oder doch nur wenig adhärirende, mit Wasser gemengte knetbare Massen (die eigentlichen Thone) theils durch ein Bindemittel zu festem Gesteine geworden, (als Thonschiefer in verschiedenen sedimentären Formationen, als Schieferthon u. s. w.) vorkommen, grofse Quantitäten kieselsaurer Alkalien ausgeschieden werden.

Meist finden sich im Kaolin oder Thon noch Spuren von Kali oder Natron, manchmal auch von beiden Alkalien. Diese Spuren steigen bis zu 2,5 Proc. (Kali); Berthier fand sogar in dem Kaolin von *Saint-Tropez* (Depart. *Var*) 8,2 Proc.

Aus den Analysen von sieben verschiedenen Porcellanerden leitete Forchhammer folgende Normalzusammensetzung des Kaolins ab:

Kieselsäure . . .	47,028 = 4 At.
Thonerde	39,233 = 3 At.
Wasser	13,739 = 6 At.
	100,000

Für die Porcellanerde von *Passau* fand übrigens Fuchs*) schon viel früher dieselbe Zusammensetzung.

Wir heben hier das wenige aus, was bis jetzt von den künstlich dargestellten Kali- und Natron-Silicaten ermittelt worden ist, und was auf geologische Untersuchungen Bezug hat **).

Schmilzt man 1 Th. Kieselsäure mit 4 Th. Kalihydrat

*) Denkschriften der Akad. der Wissenschaft. zu München. Bd. VII. S. 65 ff.

**) Berzelius Lehrb. der Chemie 5te Aufl. Bd. III. S. 163.

Digitized by Google

zusammen und läfst die Masse erkalten, so dafs man einen Theil ausgiefsen kann, während das Uebrige an den Wänden des Tiegels schon fest geworden ist: so erhält man kieselsaures Kali in perlmutterglänzenden Krystallen. Diese Verbindungen sind im Wasser auflöslich und Säuren scheiden daraus die Kieselsäure theils augenblicklich ab, theils bildet sie eine erstarrende Gallerte.

H. Rose zeigte, dafs 1 Atom Kieselsäure im Schmelzen die Kohlensäure aus 3 Atomen kohlensaures Kali austreibt, aber nicht aus mehr, wenn es im Ueberschusse vorhanden ist. Das sich dadurch bildende Salz besteht aus:

Kieselsäure . . .	24,645	= 1 At.
Kali	75,355	= 3 At.
	100,000	

und löst sich im Wasser auf.

Das von Fuchs dargestellte Kali-Wasserglas löst sich in der 4 bis 5fachen Menge kochenden Wassers vollkommen auf. Hat die Auflösung ein spec. Gewicht von 1,245, so erhält sie sich in bedeckten Gefäfsen, ohne von der atmosphärischen Luft zersetzt zu werden. In mehr verdünntem Zustande ist sie aber dieser Zersetzung ausgesetzt. Das bei gelinder Wärme zu einer glasartigen Masse eingetrocknete Silicat wird nicht von der Luft zersetzt. Diese Auflösung wird von Salzen, z. B. von Kochsalz, kohlensauren Alkalien gefällt. Alkalische Erden fällen aus der Auflösung einen Theil der Kieselsäure, Erd- und Metallsalze fällen sie vollkommen aus; ebenso Salmiak, unter Freiwerden von Ammoniak.

Fritzsche *) erhielt krystallisirtes kieselsaures Natron, als er Kieselsäure in einer Lauge von Aetznatron auflöste und die Lösung durch Wärme concentrirte. Nach einigen Tagen krystallisirte das Salz. Es besteht aus:

Kieselsäure . . .	21,55	= 2 At.
Natron	21,86	= 3 At.
Wasser	56,59	= 27 At.
	100,00	

*) Poggend. Annal. Bd. XLIII. S. 246.

Digitized by Google

und schmilzt bei 32° R. in seinem Krystallwasser, zerfliefst aber nicht an der Luft, sondern zieht blofs Kohlensäure an.

Unter anderen Umständen kann auch ein Salz mit nur 47 Proc. oder 18 At. Krystallwasser erhalten werden.

Forchhammer stellte auf künstlichem Wege sechs verschiedene Verbindungen des Kali mit Kieselsäure dar, in denen der Sauerstoff der letzteren das 2, 4, 8, 16, 36 und 48 fache von dem des ersteren beträgt. Er fand das kieselsaure Kali, worin der Sauerstoff der Kieselsäure das 8fache von dem des Kali beträgt, noch auflöslich, die geringste Menge Kieselsäure mehr wird aber nicht mehr gelöst. Dieses kieselsaure Kali ist das vorhin genannte Kali-Wasserglas. Er fand es zusammengesetzt aus:

Kieselsäure . . .	72,31 = 8 At.
Kali	27,69 = 3 At.
	100,00

Ebenso fand er, dafs in dem löslichen Wasserglase der Sauerstoff der Kieselsäure das 6fache von dem des Natrons ist. Es besteht nämlich aus:

Kieselsäure . . .	74,729 = 2 At.
Natron	25,271 = 1 At.
	100,000

Die Zersetzung des Feldspaths (Orthoklas) in kieselsaure Thonerde (Kaolin) und kieselsaures Kali stellt sich, nach ihm, so dar:

3 At. Feldspath = 3 At. Thonerde 12 At. Kieselsäure 3 At. Kali zerfällt in:

Kaolin	= 3 At. „	4 At. „	
Kalisilicat =		8 At. „	3 At. „
	3 At. „	12 At. „	3 At. „

Diese theoretische Darstellung genügt, um einen Ueberblick von dem Zersetzungsprocesse zu geben. Man würde aber irren, wenn man glauben wollte, in der Natur gehe dieser Proceſs so einfach von Statten, dafs blofs das auflösliche

Digitized by Google

Kalisilicat durch die Gewässer ausgelaugt werde, und das unlösliche Kaolin zurückbleibe, wie Forchhammer anzunehmen geneigt ist.

Meine Untersuchungen *), nach welchen Kohlensäure und Wasser die Hauptagentien sind, welche die Zersetzung des Feldspaths bewirken, scheinen Forchhammer nicht bekannt geworden zu sein; sonst würde er, da es kein Wasser auf Erden giebt, in dem Kohlensäure gänzlich fehlt, deren Wirkung bei diesem Zersetzungsprocesse berücksichtigt haben. Rammelsberg **) ist einer von den wenigen, der, nachdem er von den seltsamen Ansichten Fournet's ***) (dafs die Verwitterung der Mineralsubstanzen hauptsächlich auf ihrer Neigung zum Dimorphismus beruhe, auf diese mechanische Verwitterung aber eine chemische Einwirkung folge, welche ganz besonders von der Kohlensäure abhänge) spricht, darauf hinweiset, dafs ich deren grofsen Einfluſs schon früher genügend hervorgehoben habe. Ob Fournet meine Untersuchungen kannte oder nicht, will ich dahin gestellt lassen. Das Verdienst bleibt ihm aber, dafs er auf die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs, auf die, wenn auch geringen, doch selten ganz fehlenden Mengen Eisenoxydul im Feldspathe aufmerksam gemacht hat.

Unerwähnt darf nicht bleiben, dafs Fuchs †), als er von der Umwandlung einer besonderen Mineralspecies, des Porcellanspaths von *Oberneell* bei *Passau* in Kaolin handelt, bemerkt, dafs die complicirte Wirkung, wodurch die Zerstörung desselben disponirt wurde, wahrscheinlich nur dem Wasser und der Kohlensäure zuzuschreiben sei. Uebrigens hält er die Entstehung der Porcellanerde aus Feldspath für unwahrscheinlich; denn dieser soll wegen seines grofsen Gehalts von Kieselsäure nur sehr wenig zur Verwitterung geneigt sein u. s. w.

---

*) Das Gebirge in Rheinland-Westphalen von Nöggerath 1826. Bd. IV. S. 250 ff. und meine vulkanischen Mineralquellen. Bonn 1826. S. 298 ff.

**) Dessen Handwörterb. 1ste Abth. S. 336.

***) Journ. für pract. Chemie Bd. II. S. 350 ff.

†) A. a. O.

Digitized by Google

Obgleich Fuchs den Verwitterungsprocefs aus einem sehr beschränkten Gesichtspuncte betrachtet, so bietet doch seine Abhandlung einige bemerkenswerthe Fingerzeige dar, die wir nicht unbeachtet lassen dürfen. Er macht aufmerksam, dafs die Porcellanerde von *Obernzell* lagerartig im Granit getroffen und von Opal und Halbopal begleitet werde, dafs sich jener in und unter der Porzellanerde in unförmlichen knolligen Massen, manchmal auch in plattenförmigen Stücken finde, und dafs auch manchmal Jaspopal und ein Gemenge von gemeinem Jaspis und Chalcedon in den Porcellanerde-Gruben vorkomme. Er bemerkt, dafs diese kieseligen Bildungen viel Aufschlufs über den Verwitterungs-Procefs des Porcellanspaths geben, indem sie zeigen, dafs eine Portion Kieselsäure aufgelöst und fortgeführt wurde, und mit Recht legt er ein Gewicht darauf, dafs der Kalkgehalt die Verwitterung befördere.

Vom geognostischen Standpuncte brachte Freiesleben entschiedene Beweise von der Umwandlung des Feldspaths in Kaolin bei. Der aufgelöste Feldspath kommt sehr ausgezeichnet auf der Lagerstätte der Porcellanerde bei *Aue* in *Sachsen* vor, und man kann daselbst die Uebergänge des einen Fossils in das andere durch alle Grade der Zersetzung verfolgen. Man findet sogar in dem Lager Quarzstücke, welche zuweilen aufgelösten Feldspath, mit noch unveränderter Form der frischen Krystalle enthalten. Mit zunehmender Tiefe (schon 20 Lachter unter Tage) wird die Porcellanerde merkbar fest und bröcklich, so dafs sie nach und nach in Feldspath übergeht.

Dieser Umstand zeigt deutlich, dafs der Zersetzungsprocefs von oben nach unten fortschritt, und dafs es also nicht Kohlensäure-Exhalationen oder Kohlensäuerlinge waren, die ihn bewirkten, sondern Tagewasser mit Hülfe ihrer geringen Menge Kohlensäure und Sauerstoff, die sie mit sich führten. Eben defshalb schreitet auch jetzt noch dieser Zersetzungsprocefs fort.

Wenn aber die Kohlensäure das Hauptagens ist, so müssen sich Carbonate und hauptsächlich kohlensaure Alkalien bilden: d. h. die Alkalien müssen sich zwischen der Kieselsäure und der Kohlensäure theilen; es entstehen mithin kieselsaure Alkalien, welche mehr Kieselsäure enthalten, als die im Feldspathe vorhan-

Digitized by Google

denen. Unter den von Forchhammer künstlich dargestellten Kalisilicaten finden sich drei, welche 2, $4\frac{1}{2}$ und 6 Mal so viel Kieselsäure enthalten, wie das Kali-Wasserglas, und die er als unlösliche bezeichnet. Dieſs kann aber nicht im absoluten Sinne gelten; denn wir dürfen nicht vergessen, daſs die von einem in Zersetzung begriffenen Feldspathe abfliefsenden Gewässer nur höchst verdünnte Auflösungen von kieselsauren Alkalien sein und nicht mehr davon enthalten können, als Brunnenwasser, welche zu den, an Kieselsäure reichsten gehören. Wären jene drei Kalisilicate, oder überhaupt diejenigen, welche sich bilden, wenn das Kali-Wasserglas eine theilweise Zersetzung durch Kohlensäure erleidet, wirklich absolut unlöslich: so müſste sich stets neben Kaolin die ganze Menge der Kieselsäure, welche im Feldspathe mit Alkalien verbunden war, abscheiden. Ein weiterer Beweis, daſs einer Auflösung eines alkalischen Silicats bedeutende Quantitäten Alkali entzogen werden können, ohne daſs sich ein unlösliches Silicat abscheidet, liegt darin, daſs eine solche Lösung, an der Luft stehend, fortwährend Kohlensäure absorbirt, ohne daſs sich Kieselsäure oder ein alkalisches Silicat ausscheidet; denn in diesem Falle wird dem aufgelösten Silicate fortwährend Alkali zur Bildung eines Carbonats entzogen, und doch bleibt das rückständige, an Kieselsäure reichere Silicat aufgelöst. Daſs die Gegenwart eines kohlensauren Alkali im Wasser kein Hinderniſs für die Auflösung eines kieselsauren Alkali sein könne, ergiebt sich aus dem schon oben (S. 760 u. 770) bemerkten Umstande, daſs eine kochende Auflösung von kohlensaurem Alkali Kieselsäure in ihrer löslichen Modification auflöst. Nach dem Erkalten scheidet sich zwar diese Säure, aber nicht gänzlich aus; denn auch die erkaltete Lösung enthält noch Kieselsäure.

Was bei dieser Auflösung vor sich geht, darauf deuten schon Forchhammer's Versuche *). Er löste Kieselsäure in einer kochenden Lauge von kohlensaurem Kali auf, und lieſs die filtrirte Auflösung erkalten. Der gallertartige Niederschlag wurde so lange ausgewaschen, als er noch auf

*) Poggend. Annal. Bd. XXXV. S. 342.

Digitized by Google

Lackmuspapier reagirte, hierauf in der Luft getrocknet und analysirt. Er war zusammengesetzt aus:

Kieselsäure . . .	79,266	= 16 At.
Kali	4,606	= 1 At.
Wasser	16,128	= 16 At.
	100,000	

Der auf gleiche Weise aus einer kochenden Lauge von kohlensaurem Natron, worin Kieselsäure aufgelöst worden, erhaltene Niederschlag war zusammengesetzt aus:

Kieselsäure . . .	97,257	= 24 At.
Natron	2,743	= 1 At.
	100,000	

Im wasserhaltigen Zustande enthielt er 4 bis 5 At. Wasser auf 1 At. Natron.

Dieser Gehalt an Alkali in der ausgeschiedenen Kieselsäure gab Veranlassung, das Verhalten derselben zu kohlensaurem Alkali zu prüfen (S. 770). In einem Glaskolben, der mit einer Gasentwicklungsröhre versehen war, welche in Kalkwasser tauchte, wurde Kieselsäure mit einer Lauge von kohlensaurem Natron behandelt. Als die Flüssigkeit zum Kochen kam und die Kieselsäure sich auflöste, wurde das Kalkwasser getrübt, so dafs sich zuletzt ein reichlicher Niederschlag bildete, der von Salzsäure unter Aufbrausen aufgelöst wurde. Der Versuch wurde wiederholt, indem ich das Gas erst in ein mittleres Gefäfs und dann in Kalkwasser leitete, damit nicht etwa mechanisch verflüchtigte Lauge eine Trübung verursachen konnte; aber auch dann noch trübte das beim Sieden einströmende Gas das Kalkwasser.

Die Auflösung der Kieselsäure in siedender Lauge von kohlensaurem Kali ist demnach mit einer theilweisen Zersetzung des letzteren verknüpft; es bildet sich mithin kieselsaures Kali. Die folgenden Versuche zeigen, dafs bei dieser Zersetzung die verdrängte Kohlensäure einen entsprechenden Antheil kohlensaures Alkali in Bicarbonat umwandelt.

Kieselsäure wurde in einer kochenden Lauge von koh-

Digitized by Google

lensaurem Kali aufgelöst, und die Auflösung in der Siedhitze filtrirt. Nachdem sich der gröfsere Theil derselben beim Erkalten ausgeschieden hatte, wurde abermals filtrirt, und die Flüssigkeit in dem, mit einer Gasentwicklungsröhre versehenen Gefäfse bis zum Sieden erhitzt, während die Röhre in Kalkwasser tauchte. Als die Flüssigkeit zum Sieden kam, trübte sich das Kalkwasser, und, nach Zusatz von Salzsäure, entwickelte sich daraus Kohlensäuregas. Durch einen Gegenversuch mit demselben kohlensauren Kali ergab sich, dafs das zur Auflösung der Kieselsäure angewandte kohlensaure Kali kein Bicarbonat enthielt.

Die Kieselsäure, welche sich nach dem Erkalten der kochenden Lauge abgesetzt hatte, wurde ausgewaschen, so lange als das Wasser noch alkalische Reaction zeigte. Hierauf wurde sie mit etwas Wasser übergossen und Salzsäure zugesetzt; es entwickelte sich aber keine Spur von Kohlensäure. Das Kali ist daher in der ausgeschiedenen Kieselsäure nicht als Carbonat, sondern als Silicat vorhanden. Dadurch wird das Resultat des vorhergehenden Versuchs bestätigt.

Die Gegenwart des Kali in dieser Kieselsäure ergab sich, als die salzsaure Flüssigkeit zur Trockne abgeraucht wurde. Es blieb ein sehr geringer Rückstand, der sich durch salpetersaures Silberoxyd und Platinchlorid als Chlorkalium ergab.

Dieselben Versuche wurden mit kohlensaurem Natron angestellt. Auch hier zeigte sich, dafs die Auflösung dieses Salzes, nachdem die in der Siedhitze aufgelöste Kieselsäure sich gröfstentheils beim Erkalten abgesetzt hatte, Natronbicarbonat enthielt, und dafs die beim Erkalten abgeschiedene und sorgfältigst ausgewaschene Kieselsäure kein kohlensaures Natron enthielt.

Es scheint widersprechend, dafs eine Lauge eines kohlensauren Alkali, welche mit Kieselsäure gekocht worden, nach dem Erkalten noch Bicarbonat enthält. Dieser Widerspruch hebt sich aber, wenn man erwägt, dafs die Kohlensäure-Entwicklung während der Einwirkung der Kieselsäure auf die kochende Lauge sehr lange anhält. Ich habe lange gekocht, ohne dafs diese Entwicklung aufhörte. Da man nur so lange die Lauge des kohlensauren Kali über Kieselsäure zu kochen pflegt, bis letztere aufgelöst ist: so ist klar, dafs noch viel Bicarbo-

Digitized by Google

nat unzersetzt bleiben kann, welches sich, wie in obigen Versuchen, nach Abscheidung der Kieselsäure, beim abermaligen Kochen der Lauge zu erkennen giebt.

So wie diese Versuche zeigen, dafs die Kieselsäure in der Siedhitze im Stande ist, eine Lösung eines kohlensauren Alkali theilweise zu zersetzen *): so zersetzt auch umgekehrt Kohlensäure eine kalte Lösung von kieselsaurem Alkali.

Als ich durch eine Lösung eines alkalischen Silicats längere Zeit Kohlensäure in grofser Menge strömen liefs, schlug sich doch keine Kieselsäure nieder; erst am anderen Tage hatte sich ein ganz unbedeutender Niederschlag gebildet. Die Auflösung enthielt viel kohlensaures Kali, aber kein Bicarbonat. Das Durchströmen von Kohlensäuregas hatte also doch nicht lange genug gedauert, um Bicarbonat zu bilden. In diesem Versuche wurde eine bedeutende Menge kieselsaures Alkali zersetzt; da sich aber keine, oder doch nur eine ganz unbedeutende Menge Kieselsäure ausschied, so beweiset dieſs, dafs sich ein saures kieselsaures Alkali gebildet hatte. Man kann nicht annehmen, dafs die ausgeschiedene Kieselsäure als solche, neben dem ursprünglichen kieselsauren Alkali, aufgelöst war; denn die bedeutende Menge kohlensaures Alkali, welche entstanden war, setzt die Verdrängung einer bedeutenden Menge Kieselsäure voraus, welche nicht die erforderliche Quantität Wassers zur Auflösung hätte finden können. Dafs dieſs nicht anzunehmen ist, zeigt gerade das Alkali in der Kieselsäure, welche sich aus ihrer heifsen Auflösung in kohlensaurem Alkali, nach dem Erkalten, ausscheidet.

Die Zersetzung eines kieselsauren Alkali durch Kohlensäure schreitet wahrscheinlich so lange fort, bis sich die oben bemerkte Verbindung aus 16 At. Kieselsäure und 1 At. Kali

---

*) Diese Zersetzung in der Siedhitze kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dafs in noch stärkerer Hitze, in der Schmelzhitze, Kieselsäure aus einer bestimmten Menge von kohlensaurem Alkali alle Kohlensäure austreiben kann. Es entspricht ganz den chemischen Gesetzen, dafs eine feuerbeständige Säure (die Kieselsäure) die Verbindung einer flüchtigen (der Kohlensäure) mit einer Basis um so leichter und um so mehr zersetzt, je höher die Temperatur steigt.

Digitized by Google

gebildet hat; denn die Entstehung dieser Verbindung von so grofsem Ueberschusse an Kieselsäure zeigt, dafs auch sie noch im Wasser, wenigstens in heifsem, löslich ist. Es ist übrigens bekannt, dafs eine Lauge eines kohlensauren Alkali, nachdem sich beim Erkalten viel überkieselsaures Alkali abgeschieden hat, doch noch eine bedeutende Menge davon zurückhält; denn der analytische Chemiker, wenn er eine kochende Lauge von kohlensaurem Natron zur Extraction auflöslicher Kieselsäure anwendet, zersetzt dieselbe durch Salzsäure, dampft zur Trockne ab, um die Kieselsäure völlig unauflöslich zu machen.

Indem ich die Lauge von der, während des Erkaltens, ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt und mit Salzsäure gesättigt und abgedampft hatte, ergab sich, dafs die Menge der Kieselsäure, welche in der erkalteten Lauge noch aufgelöst geblieben war, sehr viel betrug. Wenn man, nach vorausgegangenem Kochen der Lauge, das alkalische Bicarbonat zersetzte, hierauf die Menge der Kohlensäure bestimmte, und das Aequivalent an kohlensaurem Alkali mit dem nachher erhaltenen Chlorür vergliche: so würde man die Quantität des mit der Kieselsäure verbunden gewesenen Alkali finden. Ich habe aber nicht für nöthig erachtet, diese Analyse vorzunehmen, da nicht zu zweifeln ist, dafs die Kieselsäure, die in der erkalteten Lauge zurückbleibt, ebenso an Alkali gebunden ist, als diejenige, welche sich beim Erkalten abscheidet.

Diese Versuche liefern also das für die Geologie sehr wichtige Resultat, dafs in Gewässern unter allen Umständen, neben alkalischen Carbonaten oder Bicarbonaten, alkalische Silicate vorhanden sein können; dafs es mithin ganz einerlei ist, ob die Gewässer nur die geringe Menge Kohlensäure enthalten, welche sie aus der Atmosphäre oder Dammerde mit sich führen, oder ob sie mit Kohlensäure gesättigte Säuerlinge, oder ob sie siedendheifs oder kalt sind.

Fassen wir diese Verhältnisse in das Auge, so bekommen wir eine klare Einsicht in den Zersetzungsprocefs des Feldspaths durch Gewässer. Wir begreifen, dafs selbst dann, wenn die Gewässer mit Kohlensäure gesättigt sind, doch keine vollständige Zersetzung der alkalischen Silicate des Feldspaths eintreten kann. Es wird kohlensaures Alkali entstehen, aber neben demselben stets kieselsaures Alkali, welches durch den

Digitized by Google

Zersetzungsprocefs auflöslich geworden ist, in den Gewässern sich auflösen. Die von zersetztem Feldspathe abfliefsenden Gewässer werden daher unter allen Umständen alkalische Silicate enthalten.

Enthält der Feldspath, wie der Labrador, Kalk und reicht die Menge der in den Gewässern vorhandenen Kohlensäure nur eben hin, diesen Kalk zu sättigen: so kann sich kein kohlensaures Alkali bilden; denn die Verwandtschaft der Kohlensäure zur Kalkerde ist grösser, als die zum Alkali. In diesem Falle werden die vom zersetzt werdenden Feldspathe abfliefsenden Gewässer, neben alkalischen Silicaten, Kalkbicarbonat enthalten. Sind dagegen die Gewässer mit Kohlensäure gesättigt; beträgt daher die Menge der Kohlensäure mehr, als zur Sättigung der Kalkerde erforderlich ist: so kann, neben Kalkbicarbonat, auch ein alkalisches Bicarbonat entstehen, und die vom zersetzt werdenden Feldspathe abfliefsenden Gewässer enthalten dann beide Bicarbonate neben alkalischen Silicaten. So sind ohne Zweifel auch unsere Kohlensäuerlinge zusammengesetzt; denn die Gegenwart des Kalk- und Natron-Bicarbonats zeigt die Analyse, Kieselsäure ist auch vorhanden und da, nach den vorhergehenden Untersuchungen, in allen Fällen, wo diese Säure von zersetzten Silicaten herrührt, sie stets als Silicat gegenwärtig ist: so kann sie nur als alkalisches Silicat existiren. Selbst wenn Magnesia, wie gewöhnlich, in solchen Säuerlingen vorhanden ist: so kann sie, wie die Kalkerde, nur als Bicarbonat gegenwärtig sein; denn nach S. 510 u. 769 kann Magnesiasilicat neben freier Kohlensäure nicht existiren. Für die Kieselsäure bleiben demnach keine anderen Basen, als die Alkalien übrig.

In den seltenen Fällen, wo Gewässer ihre Kieselsäure aus kieseligen Absätzen entnehmen, welche diese Säure im aufgeschlossenen Zustande enthalten, ist es denkbar, dafs sie als solche und nicht als Silicat, aufgelöst wird. Da aber eine solche durch vorhergegangene Processe ausgeschiedene Kieselsäure sehr selten, vielleicht nie, vollkommen rein vorkommt, sondern immer noch Basen enthält, wie die Analysen der Opale u. s. w. zeigen: so wird auch in diesen Fällen die Kieselsäure aus jenen kieseligen Bildungen als Silicat aufgenommen. Sollten endlich solche Gewässer, ehe sie mit löslicher

Digitized by Google

Kieselsäure, im wirklich reinen Zustande, in Berührung kommen, ein neutrales kohlensaures Alkali enthalten: so ist klar, dafs sich das Alkali zwischen der Kohlensäure und der Kieselsäure theilt, und neben einem alkalischen Silicate ein alkalisches Bicarbonat entsteht.

Unsere gewöhnlichen Brunnenwasser, welche, wie nicht selten, Spuren von kohlensauren Alkalien neben Silicaten enthalten, sind die wahren Repräsentanten der Gewässer, welche von zersetzt werdenden Feldspathen abfliefsen. Die Gewässer, welche jetzt noch am Fufse des *Heidelberges* bei *Aue* als Quellen zum Vorschein kommen, sind gewifs eben so zusammengesetzt, wie sonst, als sie die Zersetzungsproducte des Feldspaths, dessen Ueberreste wir in grofsen Massen im Kaolin finden, mit sich geführt haben; denn der Zersetzungsprocefs geht noch immer fort, und wird so lange fortgehen, als noch Feldspath vorhanden ist, und Gewässer damit in Berührung kommen. Die Untersuchung jener Quellen würde von Interesse sein, obgleich sie gewifs keine anderen Bestandtheile liefern würde, als sich in den gewöhnlichen süfsen Quellen finden. Die Kieselsäure z. B., welche die hiesigen Brunnenwasser enthalten, rührt gewifs nicht von dem Quarzsande und von den Quarzgeschieben her, durch welche das Rheinwasser filtrirt und diese Brunnen speist; sondern von Silicaten, welche in allen sedimentären Bildungen vorkommen. Die Thonschiefer-Basalt-Porphyr-Brocken, welche die Quarzgeschiebe beigemengt enthalten, liefern Material genug zur Zersetzung durch das Rheinwasser. Der bedeutende Gehalt dieser Brunnen an Kalk- und Magnesia-Bicarbonat zeigt, dafs es vorzugsweise solche Feldspathe sein werden, welche diese Erden enthalten, obgleich auch andere Silicate, wie Augit und Hornblende, durch ihre gleichzeitige Zersetzung diese Erden liefern werden.

Forchhammer schliefst aus der Bildung der Thonarten durch Auslaugen von Feldspath, dafs das zweite Glied dieser Zersetzung, das Wasserglas, sich irgendwo in der Natur finden werde. Es wurde schon bemerkt (S. 772), dafs er in dem Wasser des *Geysers* Natron-Wasserglas wirklich gefunden zu haben glaubt. Da übrigens seine eigenen Untersuchungen gezeigt haben, dafs sich aus der Auflösung der

Digitized by Google

Kieselsäure in einer heifsen Lauge von kohlensaurem Natron ein Natronsilicat ausscheidet, welches 12 Mal so viel Kieselsäure, wie jenes enthält: so ist nichts gegen die Annahme zu erinnern, dafs alkalische Silicate von den verschiedensten Sättigungsstufen in Gewässern vorkommen können.

Oben (S. 777) wurde bemerkt, dafs fast in allen Opalen Magnesia enthalten ist. Forchhammer fand auch im Cacholong und im Feueropal von den *Farörn* (0,069 — 0,338) Kali und Natron; ebenso im Opal von *Eibenstock* ein Alkali; dagegen nicht im Opal von *Cosemütz* und im braunen Holzopal von *Telkobanya*. Im Opal, welcher das Muttergestein des Pyrops von *Meronitz* bildet, fand Wertheim *) gleichfalls kein Alkali, wohl aber Kalk und Magnesia. Kuhlmann **) fand in mehreren kieseligen Bildungen Reste von Kali oder Natron. Als er Feuersteine glühte und pülverte, ertheilten sie dem Wasser eine entschiedene alkalische Reaction. Er vermuthete diefs schon defshalb, weil der kieselsaure Kalk und die Kreide, womit die Quarznieren oft umgeben sind, schwach alkalisch reagiren. Er wies ferner nach die Gegenwart einer geringen Menge von freiem oder kohlensaurem Alkali im Opale von *Castello monte*, in einem weifsen, aus Thonerdehaltiger Kieselsäure bestehenden Gebilde, welches weich anzufühlen und vom Wasser unbenetzbar war, von den Ufern des Canals von *Briare* bei *Montargis*, so wie in der rothen, salbenartigen Substanz von *Conflans* (*Charente*) u. s. w. Endlich fand Heintz ***) im Carneol, neben geringen Mengen Eisenoxydul, Thonerde, Magnesia, ein wenig Kali und Natron, und im Amethyst, neben Kalkerde und Magnesia, Natron.

Forchhammer glaubt die Opale aus der Trappformation (z. B. von den *Farörn*), welche Hydrate von überkieselsauren Salzen von Magnesia, Kalk, Kali und Natron sind, von denen aus der Trachytformation, welche mit Alaunstein vorkommen, wie die *ungarischen*, und reine Hydrate der Kieselsäure (?) sind, unterscheiden zu müssen. Er hält die Bildung der ersteren für analog mit der Ausscheidung von Kie-

*) Rammelsberg Handwörterb. 1stes Suppl. S. 107.

**) Wöhler's u. Liebig's Annal. Bd. XLI. S. 231.

***) Poggend. Annal. Bd. LX. S. 519.

Digitized by Google

selsäure aus den auflöslichen kieselsauren Alkalien, und in der Natur mit der Bildung des Kieselsinters, und die der zweiten für analog mit der Zersetzung kieselsaurer Alkalien durch eine Säure. Er ist der Meinung, dafs die Bildung der letzteren bedingt sei durch die Entwicklung der Schwefelsäure im Trachyt und die darauf gegründete gleichzeitige Bildung von Alaunstein. Beide rühren, nach ihm, von der Zersetzung des Feldspaths her; nur die einwirkenden Stoffe sind verschieden: im ersteren Falle ist es Wasser von hoher Temperatur, im anderen Schwefelsäure.

Der nur im Opal von *Telkobanya* und im edlen Opal von *Cscherwenitza* in *Ungarn* fehlende Gehalt an Basen, während letztere in allen übrigen Opalen, im Hyalith, Jaspis, Carneol, und in den vorhin angeführten kieseligen Bildungen, wenn auch meist in sehr geringen Mengen vorkommen, ist wohl nicht hinreichend, einen solchen Unterschied in der Bildung anzunehmen. Ueberdiefs fand Forchhammer im ersteren noch eine geringe Spur von Magnesia und Klaproth *) in jenem edlen Opal noch $\frac{1}{10}$ Gr. Eisenoxyd (ein geringer Gehalt an Alkali könnte ihm, da er mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen hatte, entgangen sein).

Ueberdiefs sind, wenn man die Kieselsinter-Bildungen einiger siedend heifser Quellen ausnimmt, alle übrigen kieseligen Absätze ohne Zweifel aus Silicaten entstanden, welche durch Säuren, wenn auch nicht durch Schwefelsäure, doch durch Kohlensäure, zersetzt worden sind. Zersetzungen, unmittelbar durch Schwefelsäure, wie sie Forchhammer annimmt, finden, wie wir schon früher (S. 768) bemerkt haben, überhaupt blofs in den seltenen Fällen vulkanischer Eruptionen statt; aufserdem wohl nur durch Schwefelwasserstoffgas, welches sich an der Luft säuert. Aber auch diese Zersetzungen gehören, wenn man sie mit den allgemein verbreiteten Zersetzungs-Processen vergleicht, welche blofs durch die Meteorwasser bewirkt worden, zu den Seltenheiten.

Schon einige Male haben wir darauf hingedeutet, dafs in Fossilien, besonders in Silicaten, wenn sie anfangen, pseudomorphosirt zu werden, diese Pseudomorphose mit der Auf-

*) Beiträge. Bd. II. S. 153.

Digitized by Google

nahme von Wasser beginnt. Dieſs ist eine nothwendige Bedingung, wenn Bestandtheile aus ihnen fortgeführt werden, und andere an ihre Stelle treten sollen; denn die Aufnahme von Wasser ist gleichbedeutend mit dem Uebergange eines durch Säuren nicht zersetzbaren Silicats in ein solches, welches durch dieselben zersetzt wird.

Finden wir ein wasserhaltiges Fossil in der Krystallform eines anderen, welches in seinem unveränderten Zustande wasserfrei ist: so ist evident, daſs das Wasser in diesem kein ursprünglicher, sondern ein später hinzugekommener Bestandtheil ist. In diesem Falle ist es daher unzweifelhaft, daſs das Wasser erst im Laufe der Zeit hinzugetreten ist. Was da geschieht, wo die beibehaltene Krystallform uns sagt, was geschehen ist, kann auch in andern Fällen geschehen, wo mit Veränderung des Stoffs auch eine Veränderung der Form verknüpft ist.

Vergleicht man zwei Silicate mit einander, wovon das eine wasserfrei, das andere wasserhaltig ist, übrigens beide, mit Ausnahme des Wassers, eine ähnliche Zusammensetzung haben: so muſs man einräumen, daſs das wasserfreie in das wasserhaltige übergehen könne, wenn es im Stande ist, Wasser aufzunehmen und chemisch zu binden. Weil aber in letzterem das Wasser chemisch gebunden ist, so findet zwischen dem Silicate und dem Wasser eine Verwandtschaft statt: eine Verwandtschaft, die nur durch Hitze oder durch Zersetzungsmittel aufgehoben werden kann.

Kann es daher befremden, wenn in einem wasserfreien Silicate, wie im Feldspathe, welches Jahrtausende lang mit Wasser in Berührung bleibt und von demselben, wie es deutlich die so häufig mit Eisenoxydhydrat bekleideten Spaltungsflächen desselben zeigen, durchdrungen wird, diese Verwandtschaft nach und nach, wenn auch noch so langsam, in Wirksamkeit tritt? — Mag die Neigung des Feldspaths, Wasser aufzunehmen, auch noch so gering sein, vorhanden muſs sie sein; denn sonst könnte es keine wasserhaltigen Silicate geben, die, bis auf das Wasser, eine dem wasserfreien Feldspathe sehr ähnliche Zusammensetzung haben. Zwischen dieser Wasser-Aufnahme und derjenigen, wie sie bei wasserfreien Salzen, z. B. beim gebrannten Gyps und zerfallenen

Digitized by Google

Glaubersalz stattfindet, ist kein anderer Unterschied, als dafs hier die Verwandtschaft des Salzes zum Wasser augenblicklich und mit grofser Energie wirkt, während dort vielleicht erst nach Jahrtausenden die Aeufserung der Verwandtschaft zum Wasser merkbar wird.

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Labradors:

Kieselsäure . . .	53,42
Thonerde	29,71
Kalk	12,35
Natron	4,52
	100,00

mit der des Mesoliths (Kalk- und Natron-Mesotyp), nachdem die 12,17 Proc. Wasser desselben abgezogen worden: so erhalten wir:

Kieselsäure . . .	53,35
Thonerde	29,67
Kalk	10,97
Natron	6,01
	100,00

Hier zeigt sich eine so nahe Uebereinstimmung zwischen diesem im wasserfreien Zustande gedachten Mesolith und dem Labrador, dafs wir sehr gut begreifen, wie sich dieser in jenen durch Aufnahme von Wasser umwandeln könne. Die etwas gröfsere Differenz zwischen Kalk und Natron kann nicht befremden, da in den verschiedenen Analysen des Mesoliths diese beiden Basen gleichfalls sehr schwanken. Um also eine Umwandlung des wasserfreien Labradors in den wasserhaltigen Mesolith zu begreifen, brauchen wir weiter nichts anzunehmen, als dafs nach einer langen, sehr langen Berührung des ersteren mit Wasser, die nöthige Menge davon, welche wir in diesem Zeolithe finden, allmählig aufgenommen und chemisch gebunden wird. Zu Gunsten solcher Umwandlungen spricht endlich, dafs mehrere Analysen des Labradors einen Wassergehalt von 0,4 bis 1,75 Proc. angeben. Es ist nicht zu bezweifeln, dafs in diesen Gesteinen die Umwandlung in zeolithische Substanzen bereits begonnen hat; aber erst nach langen Zeiträumen zur Vollendung kommen wird.

Digitized by Google

An verschiedenen Stellen dieses Werkes sind wir auf Processe geführt worden, welche bedingt sind durch die grofse Neigung der Kalkerde, mit der Kieselsäure sich zu verbinden. Stellen wir zusammen, was darauf Bezug hat.

1) Aetzkalk zerlegt auf nassem, wie auf trocknem Wege die alkalischen Silicate. Auf jenem Wege erfolgt die Zerlegung, wenn zu Kalkwasser ein alkalisches Silicat gesetzt wird: letzteres wird zerlegt und Kalksilicat fällt nieder. Darauf beruht im Wesentlichen die Darstellung des hydraulischen Mörtels, indem zusammengesetzte Silicate, unter deren Basen Alkalien sich befinden (Trafs) mit Kalkbrei versetzt werden. Auf trocknem Wege erfolgt jene Zersetzung, obgleich sehr schwierig, wenn alkalische Silicate, mit Kalk gemengt, anhaltend geglüht werden.

2) Alle löslichen Kalksalze, wie schwefelsaurer Kalk, Chlorcalcium, werden von den alkalichen Silicaten auf nassem Wege durch doppelte Wahlverwandtschaft zersetzt: Kalksilicat fällt nieder und ein alkalisches Salz bleibt in Auflösung. Dieselbe Zersetzung erfolgt, obgleich schwierig, auch auf trocknem Wege, bei anhaltendem Glühen eines alkalischen Silicats mit einem Kalksalze, z. B. mit Chlorcalcium.

3) In einer wässrigen Lösung von Kalkbicarbonat bildet sich durch eine Lösung eines alkalischen Silicats ein weifser Niederschlag. Als dieser Niederschlag auf dem Filtrum gesammelt wurde, blieb er zufälliger Weise 12 Tage lang unausgewaschen stehen. Nachdem er hierauf ausgewaschen und getrocknet worden, löste er sich in Salzsäure mit starkem Aufbrausen, unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure auf. Da zu vermuthen war, dafs der Niederschlag während dieser langen Zeit Kohlensäure angezogen hatte: so wurde der Versuch wiederholt und der Niederschlag sogleich ausgewaschen. Aber auch dieser löste sich unter starkem und anhaltendem Aufbrausen in Salzsäure auf, ohne dafs sich jedoch Kieselsäure abschied.

Die von dem zweiten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde gekocht, um die freie Kohlensäure fortzutreiben, und Salzsäure zugesetzt, wobei sich nicht das mindeste Aufbrausen zeigte. Es war daher keine Spur von kohlensaurem Natron gebildet worden, und überhaupt keine Zersetzung zwi-

Digitized by Google

schen dem Kohlendioxidsatze und dem kieselsauren Natron eingetreten. Während das Kochsalz frühe sich die Flüssigkeit dicht, und verdunstete Ammoniak bewirkte auch keine Trübung. Es war nämlich durch das kieselsaure Natron eine Kalk-Monochsid- als verbrauchter Kohlensäure Kalk gefällt worden.

Aus der salzsauren Auflösung des ersten Niederschlags wurde der Kalk durch kohlensauren Ammoniak und Kreosot der letzte Rest durch essigsaures Ammoniak niedergeschlagen. Die südliche Flüssigkeit dampfte man zur Trockne ab und trieb durch Hitze die Ammoniaksalze fort. Es blieb ein geringer Rückstand, der sich zum Theil im Wasser klare; dies enthielt wieder viel Chlorcalcium, das südliche Natronsalz.

Hiernach folgt, daß beim Zusatze von kieselsaurem Natron zu einer Auflösung von Kalkcarbonat eine Doppelzersetzung eingetreten, kieselsaures Kalk und kieselsaures Natron entstehe, welche südlich, und daß auf diese Weise aller kohlensaure Kalk ausgefällt werden kann.

Bekannten kann eine solche Verbindung eines Silikats mit einem Carbonate, deren Existenz verschieden dahin, daß, die Bineralwelt in dem Darien (S. Rose's Canstadt) eine, Freilich sehr geringe, deutliche Verbindung von zwei Bestandteilen (Natron- und Thonerde-Silicat) und einem Carbonate (kohlensaurem Kalk) darbietet. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch auf künstlichem Wege das Thonerdesilicat in die Verbindung eingehen würde, wenn man der Auflösung des kieselsauren Natrons kaustischen Thonerde zusetzte, welcher freilich, wegen der großen Schwerlöslichkeit der letzteren, Schwierigkeiten haben würde.

Der Darien findet sich in Blasenräumen und Klüften des Lava vom Vesuv, in Ausscheidungen älterer Gesteinen desselben Vulkans und auf dem Somma-Gipfel im Mineral, in einem granulirten Gemenge, in welchem der Quarz durch Kleinlit (Nephelin) vertreten ist (S. 668). Jenen Vorkommen deuten entschieden darauf hin, daß der Darien eine Bildung auf nassem Wege ist. Besonders hier die gemeinschaftlichen Vorkommen der auf diesen Wege gebildeten Silicate; der Wassergehalt, welcher, beim Erhitzen in Blasenräumen und Klüften sich sammelt, da er von Kalkspath und Weißstein begleitet ist. Gewisser Gründe nur aus der Lava ein Natron-Thonerde-

Silicat extrahiren und so viel Kohlensäure enthalten, dafs sie beim Zusammentreffen mit Kalkspath oder Wollastonit Kalkbicarbonat aufnehmen: so sind alle Bedingungen zur Bildung von Davyn gegeben. Dafs jener Kalkspath gleichfalls ein secundäres Erzeugnifs ist, dessen Bildung der des Davyn's vorausgegangen, versteht sich von selbst.

Die Entstehung dieses Fossils im Miascit ist noch leichter zu erklären, da es so zusammengesetzt ist, dafs es G. Rose für eine Verbindung aus Nephelin und Kalkspath hält. Es erscheint ihm nur auffallend, dafs in dem ganzen Gebirgsgesteine, worin der Davyn (Cancrinit) enthalten ist, kein Kalkspath vorkommt *). Da indefs im Miascit Albit vorkommt und dieses Fossil stets geringe Mengen Kalk und namentlich der Albit von *Miask*, nach Abich, 0,5 Proc. davon enthält: so mufs bei dessen allmähliger Verwitterung kohlensaurer Kalk entstehen. Gewässer mit Kalkbicarbonat beladen, brauchen also nur eine entsprechende Menge Nephelin aufzunehmen, und es sind die Bedingungen zur Bildung des Davyn gegeben.

Berücksichtigt man das Verhalten des kohlensauren Kalks zu den in Salzsäure aufgelösten Silicaten und die daraus gezogene Folgerung (S. 775): so sieht man, dafs sowohl die künstliche Verbindung, welche aus einer Auflösung von Kalkbicarbonat durch Natronsilicat niederfällt, als auch der Davyn

*) Poggend. Annal. Bd. XLVII. S. 380. Da der gleichfalls im *Ilmengebirge* vorkommende Sodalith, nach G. Rose, eine Verbindung aus Nephelin (Eläolith) und Chlornatrium ist (S. 468): so erscheint es ihm, weil letzteres ebenso wenig, wie Kalkspath, in dem Gebirgsgesteine vorkommt, gleichfalls auffallend. Später fanden jedoch Bromeis und Scheerer (ebendas. Bd. XLVIII. S. 577 u. Bd. XLIX. S. 370) im Nephelin von verschiedenen Fundorten und so auch in dem vom *Ilmengebirge*, Salzsäure (in diesem 0,06 Proc.). Der Nephelin schliefst also schon die Bestandtheile zu seiner Umwandlung in Sodalith ein. Es dürfen die Gewässer das Chlornatrium (denn höchst wahrscheinlich existirt das Chlor im Nephelin in dieser Verbindung) nur auslaugen und an einer gewissen Stelle im Nephelin concentriren: so ist die Umwandlung in Sodalith leicht zu begreifen. Die Begleitung des Sodaliths von Nephelin in den Drusenräumen vulkanischer Auswürflinge älterer Eruptionen des *Vesuv's* macht diese Umwandlung sehr augenscheinlich.

Digitized by

in dieselbe Kategorie gehören. Schlägt kohlensaurer Kalk Silicate aus ihrer salzsauren Auflösung nieder, so ist kein Grund vorhanden, warum nicht dasselbe erfolgen sollte, wenn die Silicate blofs im Wasser aufgelöst sind. Wenn daher Natron-Thonerde-Silicat in Gewässern aufgelöst ist, und diese Auflösung mit kohlensaurem Kalke in Berührung kommt: so kann man sich wohl denken, dafs selbst, bei abwesender Kohlensäure in den Gewässern, doch Davyn sich bilden könne, weil der kohlensaure Kalk auch in reinem Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Ebenso, wie sich Kalkbicarbonat und ein alkalisches Silicat gegenseitig nicht zersetzen, so findet auch keine Zerlegung des neutralen kohlensauren Kalks durch ein alkalisches Silicat statt. Wenn die Kieselsäure des alkalischen Silicats keine Neigung hat, sich mit der im löslichen Zustande befindlichen Kalkerde zu verbinden: so ist sogar noch viel weniger zu vermuthen, dafs die Kalkerde des starren Carbonats eine solche Verbindung eingehen werde. Kuhlmann will indefs eine Zersetzung der Kreide durch alkalische Silicate wahrgenommen haben, und ich habe sie auch, weil sie verschiedene geologische Erscheinungen sehr bündig erklären würde, auf Treu und Glauben angenommen (S. 347 u. 513). Mittlerweile habe ich selbst den Versuch angestellt. Kreide wurde mit künstlich dargestelltem kieselsauren Natron sowohl in der Kälte, als auch in der Siedhitze behandelt; als aber zur abfiltrirten Flüssigkeit Salzsäure gesetzt wurde, entwickelte sich auch nicht ein einziges Bläschen Kohlensäuregas. Eine Prüfung der Flüssigkeit mittelst Pflanzen-Pigmenten konnte nicht vorgenommen werden, da das künstlich dargestellte und im Wasser aufgelöste kieselsaure Natron gleichfalls alkalisch reagirt *).

*) Kuhlmann's Angabe hatte ich aus einem Auszuge seiner Abhandlung genommen. Da ich aber ein gänzlich abweichendes Resultat erhalten hatte: so veranlafste mich diefs, dessen Abhandlung selbst (Wöhler's und Liebig's Annal. Bd. XLI. S. 220) nachzulesen. Jenen Auszug fand ich allerdings in so fern unrichtig, als Kuhlmann blofs von einem gewissen Austausche der Säuren zwischen hohlensaurem Kalke und kieselsaurem Alkali und blofs von einer theilweisen Zerlegung beider Salze spricht;

Digitized by Google

Auch in der Glühehitze erfolgt keine Zerlegung des kohlensauren Kalks und eines alkalischen Silicats durch doppelte Wahlverwandtschaft. Stellt man diesen Versuch an, so findet man zwar, nach dem Auslaugen der geschmolzenen Masse mit heifsem Wasser, neben kieselsaurem Alkali eine geringe Menge Alkali; aber nicht an Kohlensäure gebunden. Diefs rührt davon her, dafs der Kalk, welcher in der Hitze seine Kohlensäure verloren hat, einen Theil des kieselsauren Alkali zersetzt, indem er sich der Kieselsäure bemächtigt, und Kalksilicat bildet. Diese partielle Zersetzung bemerkt man selbst beim starken und anhaltenden Glühen des Feldspaths mit kohlensaurem Kalke. Auch dann, wenn man die geglühte Masse mit heifsem Wasser auslaugt und den aufgelösten Kalk durch Kohlensäure fällt, zeigt sich eine schwache alkalische Reaction. Es ist mithin dieselbe Wirkung, wie wir sie schon oben betrachtet haben.

Ob sich die Bicarbonate des Baryts und des Strontians gegen Auflösungen kieselsaurer Alkalien eben so verhalten, wie Kalkbicarbonat, habe ich, weil diefs kein geologisches Interesse darbieten kann, nicht untersucht. Löst man aber Magnesia in kohlensaurem Wasser auf und setzt eine Auflösung von kieselsaurem Natron hinzu: so entsteht kein Niederschlag. Es scheint daher keine Verbindung der kohlensauren Magnesia mit kohlensaurem Natron zu existiren. Im Mineralreiche findet man auch keine solche Verbindung.

---

er führt aber nicht an, auf welche Weise er auf ein kohlensaures Alkali in der Flüssigkeit geprüft hat. Wahrscheinlich hat er nur auf diese Gegenwart geschlossen. Die reichlichen Krystallisationen von kohlensaurem Natron an der Oberfläche der Kreide, welche mit kieselsaurem Natron durchdrungen war, scheinen ihn getäuscht zu haben; diese Krystallisationen rühren wohl nur von einer Zersetzung des kieselsauren Natrons durch die atmosphärische Kohlensäure her. Eben so mag die Erhärtung einer mit kieselsaurem Natron getränkten Kreide ihn zur Vermuthung geführt haben, dafs hierbei wirklich hydraulischer Mörtel, ein Kalksilicat entstehe. Diese Erhärtung hat aber keinen anderen Grund, als dafs die oben bemerkte Verbindung des kohlensauren Kalks mit dem kieselsauren Natron, ein dem Davyn ähnliches künstliches Fossil, nach und nach gebildet wird.

Digitized by Google

Wir haben im Vorhergehenden von dem grofsartigen Zersetzungsprocesse des Feldspaths gehandelt. Man kann nicht davon sprechen, ohne die Frage aufzuwerfen, wohin sind die ungeheuern Quantitäten Alkalien gekommen, welche hierbei theils als Silicate, theils als Carbonate fortgeführt worden sind. Wir haben also die Fundörter der Alkalien und ihrer secundären Verbindungen, seien sie im festen oder im aufgelösten Zustande vorhanden, aufzusuchen.

Um sich einen, freilich nur oberflächlichen Begriff von diesen Quantitäten machen zu können, wollen wir uns vorstellen, sie seien gänzlich als Carbonate ausgeschieden worden. Der Kalifeldspath (Orthoklas) würde 24 Proc. kohlensaures Kali liefern. Im Kaolin von *Aue* fanden Kühn und Wolff nur Spuren von Kali; der dortige zersetzte Feldspath würde also sehr nahe jene 24 Proc. geliefert haben. Reducirt man die oben (S. 818) dargestelle Zersetzung des Feldspaths in Kaolin und Kalisilicat auf Procente: so findet sich, dafs der Feldspath sehr nahe 40 Proc. Kaolin liefert. Das Kali, welches, als Carbonat gedacht, fortgeführt wurde, beträgt daher $\frac{3}{5}$ von der Masse des Kaolins. Betrachtet man nun die ungeheuern Thonmassen, welche man von der Grauwacke an in allen sedimentären Bildungen findet und die grofsen Theils von Feldspathen, Kali- wie Natron-Feldspath, herrühren: so kann man sich einen Begriff von der grofsen Menge Alkalien machen, welche durch diesen mächtigen Zersetzungsprocefs ausgeschieden worden sein müssen.

Unter der Voraussetzung, dafs nur von der Zerstörung Quarz- und Kali-Feldspath-haltiger, d. h. granitischer Gesteine die Sandstein-Bildungen in den secundären Formationen herrühren, würde man aus diesen Sandstein-Massen auf das ausgeschiedene Kali schliefsen können, wenn Quarz und Feldspath in jenen Gesteinen in einem constanten Mengungsverhältnisse sich befänden. Da aber dieses Verhältnifs in den granitischen Gesteinen überaus verschieden ist, so kann auch nicht einmal ein approximatives mittleres festgestellt werden *).

*) In dem Schriftgranit von *Aschaffenburg* mag der Quarz ungefähr $\frac{1}{3}$ der ganzen Masse betragen; die $\frac{1}{3}$ an Feldspath liefern nahe $\frac{1}{6}$ kohlensaures Kali. Kalicarbonat, welches sich aus solchem Schrift-

Digitized by Google

Die Verwendung der Feldspathe findet Junge Leistungen.

Mögen wir durch irgend eine Vergleichung ein Maß für die Menge des kohlensauren Kali, welches durch Verwitterung der Feldspathe gebildet worden, zu gewinnen suchen: stets kommen wir auf große Massen.

Großartige Processe, welche im Mineralreiche äußerst langsam von statten gehen, fordern große Zeiträume. Die ehern Kaolin-Lager, welchen die Kaper den Kaolinberge bei Aue was eine Masse bedeckt, ist durchschnittlich 4,5 Fuß mächtig. Nehmen wir einen Gehalt von 0,0001 Kohlensäure in den Gewässern an, welche durch den darüber liegenden Sandstein dringen sind und noch dringen, und ist diese Kohlensäure mit Kali in den Verhältnissen verbunden, welche sie in dem Kali-Feldspathe sich abscheidenden Kaolinerde entspricht (S. 819); so beträgt dieses Silicat 0,000138 des Wassers, welches sie aufgelöst ist. Ist das spec. Gewicht dieses Kalisilicats 2,4, so beträgt es, dem Volumen nach, $\frac{0{,}000138}{2{,}4} = 0{,}000062$ von dem des Wassers. Ist endlich die jährliche Menge des durch den darüber Granit dringenden Wassers gleich einer Säule von 3 Fuß Höhe: so führt dieses Wasser im Jahre eine Schicht Kalisilicat von 0,000186 Fuß Mächtigkeit, mithin in 3270 Jahren eine Schicht von 1 Fuß Mächtigkeit fort. Es muß nun, nach der Zusammensetzung des Feldspaths, eine solche Schicht Kalisilicat einer Schicht Kaolin von 0,7 Fuß entsprechen, wenn wir für das Kalisilicat und das Kaolin gleiche spec. Gewichte setzen: so ergiebt sich, daß zur Bildung einer Schicht Kaolin von 4,5 Fuß Mächtigkeit ein Zeitraum von 36055 Jahren erforderlich war. Nehmen wir die Menge des Kalisilicats, welche von den Gewässern bei der Zersetzung des Feldspaths aufgelöst wird, viel zu hoch angesetzt, ist auch

die Menge des jährlich durch den Granit dringenden Wassers geringer, als nach unserer Annahme: so vergröfsert sich natürlich jener Zeitraum. Nehmen wir aber selbst das 10fache desselben, so kommen wir auf eine Zeit von ungefähr ½ Million Jahre, welche im Vergleiche mit der Dauer anderer geologischer Processe als eine kurze erscheint. Nicht das Mindeste steht daher der Annahme entgegen, dafs die Umwandlung des Feldspaths in Kaolin einzig und allein durch die niedergehenden Meteorwasser bewirkt worden ist. Sollte der *Heidelberg* bei *Aue* oder irgend ein in Kaolin umgewandelter Feldspath eines Granit-Gebirges unter dem Meere gestanden, und erst später über dasselbe sich erhoben haben: so ist klar, dafs jene Umwandlung in viel kürzerer Zeit von statten gegangen sein könne. In Fällen, wo Granitgebirge mit tertiären Formationen bedeckt sind, welche auf untermeerische Bildungen schliefsen lassen, ist daher nicht zu zweifeln, dafs jene Umwandlung unter dem Meere stattgefunden, oder wenigstens begonnen und, nach der Erhebung über den Meeresspiegel, sich fortgesetzt habe.

Es fragt sich nun, wo finden sich die grofsen Massen Alkalien, welche den grofsen Massen Kaolin und Thon entsprechen? —

In den sedimentären Formationen kommen zwar manchmal nicht unbedeutende Quantitäten von Alkalien vor; sie sind aber darin mit anderen Basen in zusammengesetzten Silicaten vorhanden. Es sind mechanisch zerkleinerte, nicht chemisch zersetzte feldspathige Massen, und können daher nicht angeführt werden, wenn man frägt, wohin die Alkalien der zersetzten Feldspathe gekommen sind. Nur diejenigen Alkalien, welche in den sedimentären Gesteinen als einfache Silicate oder als zeolithische Substanzen, oder als Carbonate vorkommen, könnten als solche Ueberbleibsel betrachtet werden. Die letzteren würde man bei Behandlung mit Wasser, die ersteren bei Behandlung mit Säuren erhalten.

Die 0,4 bis 0,6 Proc. Kali, welche z. B. Frick in dem durch Salzsäure extrahirten Gemengtheile dreier Thonschiefer-Varietäten gefunden hat, könnten, sei es, dafs sie als einfache Silicate oder Carbonate oder in zeolithischen Fossilien vorhanden waren, solche Ueberbleibsel sein. Da indefs der

Digitized by Google

Thonschiefer zusammengesetzte Silicate enthält, welche nicht durch Säuren zerlegt werden, und die, nach Frick, 2,4 bis 2,9 Proc. Kali enthalten: so kann es wohl sein, dafs im Laufe der Zeit ein Theil dieser Silicate durch Gewässer zersetzt und in einfache Silicate oder Carbonate, oder zeolithische Substanzen umgewandelt wurde und dafs jenes Kali von der einen oder andern dieser entstandenen Verbindungen herrührt. So viel ergiebt sich aus jenen Analysen, dafs die Menge Kali in den untersuchten Thonschiefer-Varietäten, welche, möglicher Weise, von organischen Ueberresten (Fucoiden u. s. w.) herrührt, 0,4 bis 0,6 Proc. nicht übersteigen kann, ja ohne Zweifel weit unter dieser Menge bleibt.

Da es sehr wenig wahrscheinlich ist, dafs aus anderen sedimentären Gesteinen bedeutendere Quantitäten von Alkalien durch Säuren zu extrahiren sein möchten: so haben wir von diesen Ueberbleibseln zersetzter Feldspathe überhaupt nicht viel in diesen Sedimenten zu suchen. Was von den Alkalien die zerstörten Seegräser übrig gelassen haben, ist übrigens durch die Gewässer längst fortgeführt worden, und da die alkalischen Silicate in den sedimentären Formationen, gleich denen in den krystallinischen Gesteinen, fortwährend zersetzt werden: so führen die Gewässer noch jetzt Alkalien als einfache Silicate und Carbonate fort.

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich, dafs, wenn nicht ein Theil des vom zersetzten Feldspathe herrührenden Kali zu neuen Mineral-Bildungen verwendet worden ist, nur der geringste Theil davon in den sedimentären Formationen gesucht werden kann; mithin bei weitem die gröfste Menge im Meere, in den sparsam auf der Erdoberfläche vorkommenden Kalisalzen, wie im salpetersauren Kali, und im Pflanzenreiche zu suchen ist.

Was das Vorkommen von Kali und Natron in den Land-Pflanzen betrifft, so kann nur diejenige Menge in Anschlag gebracht werden, welche sich in diesem Augenblicke in ihnen vorfindet. Nach kürzerer oder längerer Zeit kehren diese Alkalien, nachdem die Pflanzen durch Fäulnifs oder durch Verbrennung zerstört worden, wieder in die Dammerde zurück. Es ist ein beständiger Kreislauf aus der Dammerde in die Pflanzen und von diesen wieder zurück in jene. Denken wir

Digitized by Google

uns eine Kruste um die Erde, so weit sie Land-Pflanzen trägt, von solcher Dicke gezogen, bis zu welcher die Wurzeln der Pflanzen reichen: so schliefst diese Kruste, deren Mächtigkeit gegen die der zerstörten krystallinischen Gebirgsarten verschwindet, die ganze Menge Alkalien ein, welche in jenen Pflanzen circuliren. Man sieht, dafs diese in den Land-Pflanzen circulirende Menge ein aufserordentlich kleiner Bruchtheil von der durch Verwitterung der Feldspathe ausgeschiedenen ist.

Nachdem wir das Vorkommen der von zersetzten Feldspathen herrührenden Alkalien, ein jedes für sich, betrachtet haben werden, kommen wir auf ihr gemeinschaftliches im Pflanzenreiche wieder zurück.

Von geringer Bedeutung ist das Vorkommen des Kali in den Kalisalzen. Das salpetersaure Kali ist das am meisten verbreitete unter denselben, indem es sich als Efflorescenz aus verschiedenen kalkigen und mergeligen Gesteinen und aus dem Boden findet. Was jenes Vorkommen betrifft, so ist vorzugsweise die Insel *Ceylon* zu nennen; in südlichen Ländern, in *Spanien*, *Ungarn*, *Sicilien*, *Virginien*, *Brasilien* u. s. w., findet man dieses Salz häufig als Ueberzug auf der Erdoberfläche. Das schwefelsaure Kali ist als Efflorescenz aus vulkanischen Gesteinen schon angeführt worden (S. 594) *). Häufiger kommt dieses Salz im Polyhalit (ein dreifaches Salz aus schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kalke und schwefelsaurer Magnesia) im Steinsalz-Gebirge an verschiedenen Orten, und ebenso im Kalialaun, der aus verschiedenen Gesteinen (Thon-, Alaun- und Kohlenschiefer u. s. w.) efflorescirt, vor. Auch Chlorkalium findet sich in geringen Mengen im Steinsalze. Das kohlensaure Kali kann als ein zerfliefsliches Salz, nicht als festes Fossil gefunden werden.

Nach neueren Analysen des Meerwassers sind in demselben ungefähr 0,07 Proc. Kali enthalten. Diese Menge verhält sich zu der in einem Granite, welcher zur Hälfte aus Kalifeldspath besteht, wie 0,07 : 8,33 = 1 : 119. Eine Schicht von solchem Granit liefert also durch gänzliche Zerzetzung des Feldspaths so viel Kali, als in einer Schicht Meerwasser

*) Hinsichtlich dieses Salzes beziehen wir uns auf die unten beim schwefelsauren Natron gemachte Bemerkung.

Digitized by Google

von der 303,5fachen Mächtigkeit enthalten ist. Dem zu Folge würde ein Granitgebirge, welches den ganzen Ocean bedeckte und 78 Fuſs mächtig wäre, so viele Kali liefern, als in jenem Ocean enthalten wäre, der 1 Meile Tiefe hätte. Diese Rechnung zeigt, daſs auch das Kali im Meere nur ein kleiner Bruchtheil von demjenigen sein könne, welches die zersetzten Feldspathe geliefert haben.

So schwankend und unsicher auch immer solche Rechnungen sind, so viel zeigen die vorstehenden, daſs das Kali im Pflanzenreiche, in den Kalisalzen, auf der Erdoberfläche und im Meere zusammengenommen, nur ein Bruchtheil von dem, durch Zersetzung der Feldspathe gelieferten sein könne.

Wir haben gesehen (S. 825), daſs ein Theil der Alkalien im Feldspathe, bei dessen Zersetzung durch Gewässer, seien es süſse oder kohlensaure, als Silicate ausgeschieden wird. Es giebt gewiſs sehr viele süſse Quellen, welche die Alkalien nur als Silicate enthalten *). Die geringe Menge Kohlensäure in diesen Quellen ist meist von der Kalkerde und Magnesia in Beschlag genommen, so daſs nichts davon für alkalische Carbonate übrig bleibt. Bei den Kohlensäuerlingen verhält es sich anders. In diesen finden wir nicht bloſs neben Kalk- und Magnesia-Bicarbonat auch alkalische Bicarbonate (Natronbicarbonat), sondern letztere überwiegen meist sehr bedeutend die Silicate, so fern man sich die geringe Menge Kieselsäure in ihnen als alkalische Silicate denkt. Es ist auch ganz der Natur der Gewässer, welche reich an Kohlensäure sind, ent-

*) Wir erinnern an die Analysen der Brunnen und Quellen *Bern's* von Pagenstecher und Müller (S. 346), wodurch zuerst die Gegenwart eines Silicats in süſsen Quellen dargethan worden. Dieses Silicat halten sie für kieselsauren Kalk. Es kann indeſs wohl der Fall sein, daſs ursprünglich in jenen Gewässern ein alkalisches Silicat enthalten ist, welches sich aber durch Zersetzung der gleichzeitig aufgenommenen Kalksalze (schwefelsaurer und kieselsaurer Kalk) in kieselsauren Kalk und in schwefelsaures und salpetersaures Alkali umsetzt. Uebrigens ist eben so wohl die Gegenwart von kieselsaurer Magnesia in dem Rückstande nach dem Abdampfen zu vermuthen, da es an Magnesiasalzen (schwefelsaure und salpetersaure Magnesia und Chlormagnesium) nicht fehlt.

Digitized by Google

sprechend, dafs sie, wenn sie Gesteine zersetzen, vorherrschend Carbonate bilden. Aber so verbreitet diese Gewässer auch in manchen Gegenden sind, so sind sie im Ganzen genommen doch nur isolirte Erscheinungen. Ihnen dürfen wir daher bei der Zersetzung des Feldspaths keine grofse Rolle zutheilen. Die Meteorwasser, welche, die geringe Menge Kohlensäure aus der Atmosphäre und aus der Dammerde mit sich führend, durch Gesteine filtriren, sind es, wodurch die gröfsten Quantitäten Feldspath zersetzt worden sind und noch zersetzt werden. Diese Gewässer führen aber die Alkalien geringeren Theils als Carbonate, gröfseren Theils als Silicate fort.

Dasjenige, was vom Kalicarbonat und Kalisilicat in das Meer kommt, zersetzt die darin befindlichen Erdsalze: den schwefelsauren Kalk, die schwefelsaure Magnesia und das Chlormagnesium. Das Kalicarbonat giebt schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kohlensaurem Kalk und kohlensaure Magnesia; das Kalisilicat liefert gleichfalls jene beiden ersteren Salze und kieselsauren Kalk und kieselsaure Magnesia. Kieselsaures Kali kann demnach im Meerwasser nicht vorkommen. Ob jene beiden erdigen Silicate wirklich darin enthalten sind, oder ob sie durch die freie Kohlensäure des Meerwassers in Carbonate zersetzt werden, läfst sich bei den hohen Graden der Verdünnung, in welchen diese Verbindungen sich befinden, nicht entscheiden. Beim Abdampfen des Meerwassers bis zur Trockne wird man allerdings, nach meinen Versuchen, Kalk und Magnesia als Carbonate erhalten; im Meere selbst könnten aber diese Erden als Carbonate oder als Silicate vorkommen, da ihre Quantitäten so gering sind, dafs beide Verbindungen in vollständiger Auflösung sich erhalten würden.

Da die eben angeführten Versuche zeigen, dafs Kalksisilicat durch Kohlensäure leichter zersetzt wird, als Magnesiasilicat: so ist es am wahrscheinlichsten, dafs die geringe Menge Kieselsäure im Meere ausschliefslich an Magnesia gebunden ist. Diese Voraussetzung steht im Einklange mit der grofsen Rolle, welche die Magnesiasilicate im Mineralreiche spielen (S. 789 u. ff.). Sollten nämlich die grofsartigen Umwandlungen verschiedener Gesteine in Speckstein, Talk, Serpentin u. s. w., zum Theil unter dem Meere von statten gegan-

Digitized by Google

gen sein: so würde die vorausgesetzte Existenz von Magnesiasilicat im Meere die Erklärung sehr erleichtern; denn wenn Gesteine immerfort mit einer auch noch so sehr verdünnten Lösung dieses Silicats in Berührung stehen: so geht die Umwandlung noch leichter, als mittelst durchfiltrirender Gewässer vor sich.

Die alkalischen Silicate sind es, welche zur Bildung neuer Fossilien verwendet worden sein konnten; denn die alkalischen Carbonate müfsten erst durch irgend einen Procefs in Silicate umgewandelt worden sein, da sie, als solche, keine mineralische Verbindungen eingehen.

Schon oben (S. 806) haben wir Fossilien von secundärer Bildung, die Grünerde und die grünen Körner, kennen gelernt, die zum Theil Kali enthalten, welches 4 bis 18 Proc. beträgt. Von mehreren dieser Fossilien ist es gewifs, dafs sie von einer Zersetzung des Augits herrühren. In diesem Falle kann das Kali nur von aufsen, durch Gewässer, hinzugekommen sein. Von der ausgedehnten Verbreitung dieser Fossilien wurde schon (S. 809) gesprochen. Die Analysen von Berthier, Dana und Rodgers zeigen, dafs die grünen Körner in der Kreide und im Grünsande, mithin in ihrem häufigsten Vorkommen, wenn auch nicht durchgängig, Kali (4 bis 5,3 Proc.) enthalten. Sollten nicht blofs diese, sondern überhaupt diejenigen grünen Körner, welche eine grofse Verbreitung haben, von Augiten abstammen: so würde ihre Bildung sehr bedeutende Quantitäten Kali verschlungen haben, da die grünen Afterkrystalle von Augit, vom *Fassathale*, 6,7 Proc. Kali enthalten. Sollte auch Glimmer das Material für die, mit demselben in tertiären Bildungen vorkommenden, grünen Körner geliefert haben: so würde, sofern dieser Glimmer von secundärer Bildung wäre, der in sie übergegangene Kali-Gehalt, wie der in allen secundären Bildungen, von zersetztem Feldspathe herrühren.

Es kann nicht bezweifelt werden, dafs die in Druscnräumen, Spalten u. s. w., mithin als Absätze aus Gewässern vorkommenden Alkali-haltigen Zeolithe, zu den neueren mineralischen Bildungen, die einen Theil der Alkalien der zersetzten Feldspathe verschlungen haben, gehören. Der Apophyllit mit seinen 5 bis 6 Proc. Kali, welchen wir in Blasenräumen

von Mandelsteinen, von Basalt und von Phonolit, so wie auf Klüften im Diorit finden, kann doch nur von den feldspathigen Gemengtheilen dieser Gesteine herrühren. Ein Theil des Kali, welches in dem zu Kaolin gewordenen Feldspathe fehlt, findet sich in jenem Zeolith wieder. Dasselbe gilt vom Harmotom, Phillipsit, Chabasit, Thomsonit und Onkonsin, welche, wenn auch nur gewisse Varietäten derselben, zu den Kali-haltigen Zeolithen gehören.

Kein einziger dieser Zeolithe findet sich im Granit, so wie überhaupt diese wasserhaltigen Fossilien im Granit nicht vorkommen. Die Kalisilicate, welche durch allmählige Zersetzung des Feldspaths in diesem Gesteine von den Gewässern fortgeführt werden, können mithin zur Bildung derjenigen wasserhaltigen Fossilien, welche man gewöhnlich zu den Zeolithen zu zählen pflegt, nicht verwendet werden.

Im Granit kommen aber Fossilien vor, welche durch Aufnahme von Kali pseudomorphosirt werden können; an der Spitze derselben steht der Cordierit. Dieses Fossil hat man zwar bis jetzt nur im Granit von *Bodenmais* in *Baiern*, an der *Teufelsbrücke* am *St. Gotthard*, in *Finnland*, *Grönland* und zu *Haddam* in *Connecticut* gefunden; seine Reste im pseudomorphosen Zustande, wenn man dazu den Bonsdorffit, oder wasserhaltigen Jolith, den Esmarkit, Praseolith, Fahlunit, Chlorophyllit, Gigantolith, Weissit und Pinit, endlich vielleicht auch den Oosit rechnet, sind aber viel verbreiteter, als der Cordierit selbst. Die drei ersteren dieser Reihe enthalten kein Kali; in den fünf letzteren nimmt es aber in der Ordnung zu, in der sie auf einander folgen, so dafs im Fahlunit nur 0,9—1,98 Proc., im Pinit dagegen bis zu 12 Proc. davon vorkommt. Ist es unzweifelhaft, dafs der Fahlunit aus dem Cordierit entstanden ist, so mufs diese Umwandlung mit einer Aufnahme von Kali verknüpft gewesen sein. Ist eben so nachzuweisen, dafs Pinit als Pseudomorphose nach Cordierit vorkommt: so war diese Umwandlung mit einer noch gröfseren Aufnahme von Kali verknüpft. Finden wir endlich Glimmerblättchen eingewachsen im Fahlunit, finden wir sie in der eben genannten Pseudomorphose des Pinits nach Cordierit, und im Chlorophyllit und Gigantolith in den Richtungen der verschiedenen, der Axe parallelen Flächen, im letzteren auch die Endflächen und

Digitized by Google

verschiedene Säulenflächen stellenweise überkleidend; sehen wir daher das kalireichste unter diesen Fossilien, den Pinit, vom zweiaxigen Glimmer, der ebenfalls zu den kalireichsten gehört, begleitet: so wird klar, wie durch diese pseudomorphosen Processe, sofern sie in der Natur in einem grofsen Maafsstabe stattfinden, bedeutende Quantitäten Kali, welche von zersetztem Feldspathe abstammen, wieder in das Mineralreich zurückgeführt werden.

Die genannten Fossilien sind es aber nicht allein, welche Kali aufzunehmen vermögen; wir finden auch Glimmer als Pseudomorphose nach Turmalin, Wernerit und Andalusit *). Die in Glimmer umgewandelten schwarzen Turmaline kommen vorzugsweise im Granit (*Kohren*, *Kleinchursdorf*, *Neustadt* unfern *Stolpen* in *Sachsen*, *Heidelberg*, *Hörlberg* in *Baiern*) vor. Die rothen Turmaline, welche dieselbe Umwandlung erlitten haben, finden sich nur im Granit (Berg *Hradisko* bei *Rozena* in *Mähren* und auf der Insel *Elba*). Der in Glimmer umgewandelte Wernerit wird bei *Arendal* in *Norwegen* auf Magneteisen-Lagerstätten (wahrscheinlich im Granit) angetroffen. Der Andalusit ist sehr häufig mit Glimmer überzogen; eine förmliche Umwandlung desselben in Glimmer beobachtete Blum an einigen Exemplaren von *Lisenz* in *Tyrol*, wo sich der Andalusit in einem grobkörnigen Granit findet.

Die Umwandlungen des Turmalins, Wernerits und Andalusits in Glimmer setzen, wie die oben bemerkten, die Aufnahme von Kali voraus. In ersterem finden wir schon Alkalien (Kali, Natron, Lithion); in einigen schwarzen Turmalinen (vom *Spessart* und von *Eibenstock*) steigt das Kali bis auf 5,5 bis 6 Proc.: eine Menge, welche der, in den an Kali ärmsten Glimmer-Arten gleichkommt, und sie sogar übertrifft. Jene Turmaline brauchen also entweder gar kein Kali oder doch nur wenig aufzunehmen, um zu kalireichem Glimmer zu werden. Bemerkenswerth ist die Vergleichung des oben erwähnten rothen Turmalins (Rubellit) von *Rozena* mit dem Lepidolith von daher, in Beziehung auf ihren Gehalt an Kali und Lithion. Es enthält:

*) Blum a. a. O. S. 91 ff.

	der Rubellit nach C. Gmelin	der Lepidolith nach demselben
Kali	2,41 Proc.	4,19 Proc.
Lithion . . .	2,04 „	3,59 „

Ersterer braucht daher von beiden Alkalien nur wenig aufzunehmen, um sich in letzteren umzuwandeln.

In dem oben erwähnten Wernerit (Ekebergit) finden sich, nach Wolff, 7,09 Proc. Natron und 0,85 Proc. Kali. Neuere Analysen des Glimmers (zweiaxiger aus *Jefferson County* in *New-York*, nach Meitzendorff, Lithionglimmer von *Juschakowa* im *Ural*, nach Rosales, u. s. w.) weisen zwar Natron nach, aber nur in geringen Mengen gegen das Kali. Soll sich daher Wernerit, in welchem das Verhältnifs beider Alkalien das umgekehrte ist, in Glimmer umwandeln: so mufs das Natron in dem ersteren gegen Kali grofsentheils ausgetauscht werden, was man sich sehr wohl denken kann, da Kali die stärkere, Natron die schwächere Basis ist; letzteres daher von ersterem verdrängt wird. Der Wernerit scheint überhaupt eine besondere Neigung zu haben, sich zu metamorphosiren. Die grofse Abweichung in den Resultaten der verschiedenen Analysen dieses Fossils dürfte wohl ihren Grund in den verschiedenen Graden der Umwandlung zu Glimmer und Speckstein, in denen es nicht selten gefunden wird, haben *).

Fassen wir die im Vorhergehenden betrachteten Erscheinungen, die Zersetzung des Feldspaths in Kaolin und die Aufnahme von Kali durch die angeführten Fossilien, zusammen: so kommen wir auf folgende merkwürdige Processe, welche vorzugsweise im Granit von statten gehen.

Gewässer dringen durch Granitgebirge. Ihr Kohlensäure- und Sauerstoffgas, welche sie aus der Atmosphäre oder jenes aus der Dammerde aufgenommen haben, zersetzen nach und nach den Feldspath an den äufsersten Puncten des Gesteins. Sie nehmen Kali theils als Carbonat, gröfstentheils aber als Silicat auf, und führen es in das Innere desselben.

Die Zersetzung des Feldspaths hört in einer gewissen Tiefe unter der Oberfläche, nämlich da auf, wo die Kohlen-

*) Blum's Oryktognosie. 2te Aufl. S. 309.

Digitized by Google

säure und der Sauerstoff in den Gewässern verbraucht sind. Von da an gehen andere Processe von statten, und zwar auf Kosten der Stoffe, welche die Gewässer aufgenommen haben. Es ist daher zu begreifen, wie von dieser Grenze an nicht mehr Feldspath zersetzt, sondern wie Fossilien, welche fähig sind, Kalisilicate aufzunehmen, dadurch Zersetzungen und Umwandlungen erleiden. Aufser dem Kalisilicate können die Gewässer nichts von Belang aufgenommen haben. Es ist also vorauszusagen, welche Processe stattfinden, wenn jene Fossilien vorhanden sind: es entstehen immer kalireichere Fossilien.

Da wir im Granit Pseudomorphosen dieser kalireichen Fossilien nach kaliarmen nachgewiesen haben, da die allmählige, von aufsen nach innen fortschreitende Zersetzung des Feldspaths durch eingedrungene Tagewasser, welche Kalisilicate fortführen, eine Thatsache ist: so sind die Umwandlungsprocesse, worauf wir geführt worden, nicht mehr hypothetische, sondern factische.

Wer etwa noch zweifeln möchte, dafs diese Umwandlungsprocesse auf nassem Wege erfolgen, der beachte, dafs Cordierit, Andalusit, Wernerit und Turmalin zu den wasserfreien Fossilien gehören. Durchläuft man aber die verschiedenen Analysen dieser Fossilien, so stöfst man auf gröfseren oder geringeren Wassergehalt in manchen Varietäten, neben fehlenden in anderen. Solche Anomalien lassen sich nur aus dem Verhalten wasserfreier Fossilien, nach und nach zu wasserhaltigen zu werden, erklären, wenn sie während langer Zeiträume mit Wasser in Berührung sind; mit dieser Aufnahme von Wasser ist aber stets die beginnende Zersetzung verknüpft. Ein solches Verhalten zeigen wohl alle wasserfreien zusammengesetzten Silicate.

Möchte man vielleicht geneigt sein, den geringen Wassergehalt in jenen Fossilien für etwas Zufälliges zu halten: so verschwindet die Vorstellung ganz und gar, wenn wir sehen, wie dieser Wassergehalt bedeutend zunimmt, sobald die Zersetzung oder Umwandlung eine bestimmte Stufe in der Umwandlungs-Reihe erreicht. Die 9 bis 13,5 Proc. Wasser in dem, in Fahlunit umgewandelten Cordierit, wird wohl Niemand für etwas Zufälliges mehr halten; und doch findet zwi-

Digitized by Google

schen diesen Fossilien, die wir nicht mehr Cordierite nennen, und dem Fossile von *Orrjerfvi* und anderen dieser Art, welche noch diesen Namen führen, kein anderer Unterschied statt, als dafs dort die Umwandlung mit zunehmendem Wassergehalte weiter fortgeschritten ist, als hier.

Die Pinite in der Umgegend von *Heidelberg* finden sich im grobkörnigen Ganggranit, die ausgezeichnetesten mit Quarz in der Nähe des Granit-Nebengesteins. Der grobkörnige Granit wird vom Wasser sehr leicht durchdrungen. Die Quarze nehmen aber wenig oder nichts davon auf; sondern die Gewässer ziehen sich gröfstentheils an ihren äufseren Flächen fort. Grenzen an die Quarze Pinite, so werden sie, dieser Umstände wegen, um so leichter von den Gewässern durchdrungen, und halten letztere Kalisilicate, von zersetztem Feldspathe von höheren Puncten herrührend: so nehmen sie davon auf und wandeln sich in Glimmer um.

Wenn sich in der Folge die Aufmerksamkeit der Mineralogen auf solche Verhältnisse richtet, so wird man ohne Zweifel die meisten Umwandlungen oder pseudomorphosirten Fossilien in solchen Localitäten finden, wo die Gewässer einen leichten Zutritt haben.

Sind die Fossilien, welche Alkalien aufnehmen können, im Granit in solcher Menge vorhanden, dafs sie alles Kali absorbiren, welches ihnen von zersetztem Feldspathe durch die Gewässer zugeführt wird: so ist der Bildungsprocefs kalihaltiger Fossilien ein Aequivalent für den Zersetzungsprocefs kalihaltigen Feldspathes. In diesem Falle werden die, den Granit durchdringenden Gewässer, wenn sie in einem Thaleinschnitte als Quellen zum Vorschein kommen, kein Kali, sondern nur diejenigen Substanzen enthalten, welche sie durch Austausch aus den umgewandelten Fossilien aufgenommen haben.

Sind keine mit Kali oder Kalisilicat mischbaren Fossilien im Granit vorhanden, oder ist ihre Menge so gering, dafs die Bildung kalihaltiger Fossilien in kleinerem Maafsstabe, als die Zersetzung kalihaltigen Feldspaths von statten geht: so wird das Kali ganz oder gröfstentheils durch die aus dem Granit zu Tage kommenden Gewässer fortgeführt, wenn es nicht, als stärkere Basis, zur Zersetzung anderer Fossilien, etwa von

Digitized by Google

Natronsilicat, verwendet wird, so dafs an die Stelle des Kali durch Austausch Natron tritt, welches sich, selbst in den aus Granit kommenden Gewässern so häufig findet. Wir haben gesehen, dafs beim Wernerit ein solcher Austausch stattfinden mufs. Ebenso verschwindet das Natron im braungrünen Fahlunit, im Pyrargillit u. s. w., durch späteren Austausch mit dem stärkeren Kali.

Steht als Thatsache fest, dafs in krystallinischen Gesteinen, wie wir gesehen haben, vorzugsweise im Granit, Umwandlungen verschiedener Fossilien in Glimmer auf nassem Wege stattgefunden haben, und noch stattfinden: so hat es keine Schwierigkeit zu begreifen, wie jene Fossilien, wenn sie als Ueberreste mechanischer Zerstörung in sedimentären Formationen vorkommen, unter denselben Umständen die nämliche Umwandlung erleiden können. Haben z. B. Granite, welche Cordierite, Turmaline oder irgend Fossilien, fähig zur Aufnahme von Kali, enthalten, das Material zu einem sedimentären Gesteine, etwa zum Thonschiefer geliefert: so ist begreiflich, wie jene, bis zum Unkenntlichen zerkleinert, nach und nach Kali aufnehmen und zu kleinen Glimmerblättchen werden können, wenn sie mit Gewässern in Berührung kommen, welche Kalisilicate enthalten. Zur Aufnahme solcher Silicate ist gerade im Thonschiefer gute Gelegenheit vorhanden, da zusammengesetzte schon Kali-haltige Silicate, in ihm vorkommen (S. 840). Bei dem häufigen Wechsel der Schichten in den jüngeren sedimentären Formationen kann es leicht geschehen, dafs Gewässer aus einer, solche Silicate enthaltenden Schicht Kalisilicate aufnehmen und sie einer darunter liegenden Schicht, welche diese Silicate nicht, dagegen zerkleinerte Cordierite u. s. w. enthält, zuführen, und dadurch letztere in Glimmer umwandeln.

So ist es möglich, dafs ein Theil der Glimmerblättchen, welche wir von der Grauwacke an, durch alle sedimentäre Formationen hindurch bis zu den tertiären Bildungen verfolgen, durch solche Umwandlungen gebildet worden sei. Wir kommen darauf bei Betrachtung des Glimmers zurück.

Wir führen endlich noch folgende Kali-haltigen Fossilien mit Wassergehalt an: Eisensteinmark (ein schwaches Lager unter den Steinkohlen bei *Planitz* unfern *Zwickau* in *Sachsen*

Digitized by Google

bildend), Villarsit (in feinen Adern und Drusen auf Eisenerz-Lagerstätten zu *Traversella* in *Piemont*), den man als wasserhaltigen Olivin, der 0,5 Proc. Kali aufgenommen hat, betrachten könnte, Danburit (in Spalten eines Feldspaths) u. s. w. Dafs in manchen Varietäten von Psilomelan und Wad Kali vorkommt, wurde schon oben (S. 420 u. 426) angeführt. Der Rosellan, Polyargit und Bildstein verdienen noch einer besondern Erwähnung, da die beiden ersteren im Granit (der Rosellan auch im körnigen Kalke) und der letztere auf einem Talklager im Glimmerschiefer vorkommen, so dafs dieselben ihr Kali unmittelbar aus zersetztem Feldspathe im Granit und Glimmerschiefer erhalten haben konnten.

Es ist keine Frage, die genannten Fossilien, wovon freilich die meisten sehr isolirt und sparsam auftreten, müssen einen gröfseren oder geringeren Theil des Kali, welches durch die Umwandlung des Feldspaths in Kaolin frei geworden, absorbirt haben. Da nichts auf Erden verloren geht, so müssen die sämmtlichen nachgewiesenen Kali-Verbindungen zusammen ein Aequivalent für das Kali sein, welches aus dem zerstörten Feldspathe ausgeschieden worden ist.

So wie durch Zersetzung von Kalifeldspathen bedeutende Quantitäten Kali ausgeschieden worden sind, so hat auch die Zersetzung der Natronfeldspathe nicht minder bedeutende Mengen Natron geliefert.

In der allgemeinen Wassersammlung auf unserer Erde, im Meere, in welchem sich alles Auflösliche wiederfindet, was man vergebens auf dem Lande sucht, sind die Natronsalze die überwiegenden Bestandtheile. Dort treffen wir aber das Natron in einer Verbindung, als Chlornatrium, in welcher es in krystallinischen Gesteinen, und in den, aus denselben kommenden Quellen, in der Regel, nur in sehr geringen Quantitäten vorkommt (S. 459 ff.). Das kohlensaure Natron hingegen, welches in viel reichlicheren Mengen in den, in krystallinischen Gebirgen Ursprung nehmenden Quellen, namentlich in Kohlensäuerlingen, so wie in den Natronseen sich findet, fehlt im Meere gänzlich. Wir haben schon früher (S. 571) bemerkt, dafs das durch die Gewässer in's Meer gelangende kohlensaure Natron durch das gleichfalls hingeführte Chlorcalcium und Chlormagnesium zersetzt, und dadurch Chlornatrium, das

Digitized by Google

einzige im Meere vorhandene Natronsalz, gebildet wird. Dasselbe gilt vom schwefelsauren Natron, woran manche Quellen besonders reich sind: auch dieses wird durch jene Chlorüre zersetzt und dadurch werden gleichfalls Chlornatrium, so wie die beiden im Meere vorhandenen Sulphate von Kalk und Magnesia gebildet (S. 572).

Endlich auch die Natronsilicate, welche die Gewässer dem Meere zuführen, werden vom Chlormagnesium und vom schwefelsauren Kalke des Meerwassers zersetzt, wobei wiederum theils Chlornatrium, theils schwefelsaures Natron entsteht. Da aber letzteres Salz neben Chlormagnesium nicht bestehen kann, so wandelt sich auch dieses gleichfalls in Chlornatrium und in schwefelsaure Magnesia um. Uebrigens gilt hier ganz dasselbe, was oben (S. 843) in Beziehung auf die dem Meere zugeführten Kalisilicate bemerkt wurde.

So sehen wir, wie durch vier Zersetzungsprocesse stets Chlornatrium entsteht, und wie daher das Vorherrschen dieses Salzes eine Nothwendigkeit ist. Die Nachweisung, wohin die bedeutenden Quantitäten Natron, welche theils als Carbonat, theils als Silicat aus den zersetzten Natronfeldspathen ausgeschieden wurden, gekommen sind, setzt uns daher weniger in Verlegenheit, als uns die mehr oder weniger bedeutenden Mengen von Kalicarbonat und Kalisilicat, welche von zersetzten Kalifeldspathen herrühren, gesetzt haben. Ja es stellt sich noch für einen langen Zeitraum die Umwandlung der, in der Jetztzeit aus der Zersetzung der Natronfeldspathe hervorgehenden Natron-Carbonate und Silicate in Chlornatrium in Aussicht, da so lange, als im Meere, neben diesem Salze, noch Chlormagnesium und schwefelsaurer Kalk existiren, gedachte in dasselbe gelangenden Natronsalze diese Zersetzung erleiden müssen. Sollten diese Natronsalze, Aequivalente von den, durch andere Gewässer in das Meer geführten Calcium- und Magnesium-Chlorüren sein: so würden erstere für alle Zeiten die Umwandlung in Chlornatrium erleiden.

So wie sich Natronsalze im aufgelösten Zustande in Quellen und im Meere in gröfserer Menge, als Kalisalze finden: so verhält es sich auch mit ihrem Vorkommen im festen Zustande; denn die Menge der festen Kalisalze auf der Erdoberfläche verschwindet fast gegen die der Natronsalze.

Digitized by Google

Das Chlornatrium ist nicht nur unter den Natronsalzen dasjenige, welches als Steinsalz am häufigsten vorkommt, sondern es ist überhaupt das am meisten verbreitete unter allen leichtlöslichen Salzen. Nächst diesem Natronsalze trifft man das kohlensaure Natron am häufigsten an. Wir finden dieses Salz als Efflorescenz aus verschiedenen Gesteinen und aus dem Boden, besonders eingetrockneter Natronseen; in manchen Ländern, wie in *Ungarn*, in *Ostindien*, *China*, *Aegypten*, *Tripoli*, *Columbia* u. s. w., bedecken diese Efflorescenzen, als dicke krystallinische Rinden, den Boden auf sehr grofsen Strekken. Das sogenannte Tronasalz findet sich gleichfalls sehr häufig: in grofser Menge im Innern der *Barbarei* und in einigen Seen in *Aegypten*. Salpetersaures Natron kommt an mehreren Puncten *Amerika's*, besonders in den Districten von *Atakama* und *Tarapaca* in *Peru*, als ein von Alluvialerde und Thon bedecktes Lager vor, welches, mit abwechselnder Mächtigkeit, in einer Richtung eine Ausdehnung von 25 Meilen hat. Von dem an manchen Puncten in bedeutender Menge vorkommenden schwefelsauren Natron war schon oben (S. 594) die Rede *). Das isolirte Vorkommen des borsauren Natron wurde bereits (S. 683) erwähnt. Auf den Thenardit, ein Doppelsalz aus schwefelsaurem und kohlensaurem Natron, und den Gaylüssit, ein Doppelsalz aus kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kalke, wollen wir, weil beide blofs isolirte Erscheinungen sind, nur eben hindeuten.

Drei Momente sind es, welche wir hier in völliger Uebereinstimmung finden: erstens, dafs aus primären Fossilien Natron leichter, als Kali ausgeschieden wird; mithin jenes leichter, als dieses, secundäre Verbindungen eingeht; zweitens, dafs sich im aufgelösten Zustande Natronsalze in viel gröfserer Menge, als Kalisalze finden, und drittens, dafs sich diefs ebenso mit dem Vorkommen im festen Zustande verhält.

Dafs nicht blofs die Salz-Absätze aus Gewässern, sondern auch die Efflorescenzen aus Gesteinen und aus dem Bo-

*) Da wir (S. 563) gesehen haben, dafs die schwefelsauren Alkalien, als solche, in krystallinischen Gesteinen existiren: so können ihre Basen nicht von zersetzten Feldspathen herrühren: sie gehören daher eigentlich nicht hierher.

Digitized by Google

den Bildungen auf nassem Wege sind, ist unzweifelhaft; denn Efflorescenzen sind Wirkungen der Capillarität, welche sich nur im flüssigen Zustande äufsern kann. Stets wird im Mineralreiche, wo Efflorescenzen in gewöhnlicher Temperatur erfolgen, das Wasser ihre Erscheinung bedingen; es mögen die Salze in den Gesteinen oder im Boden schon präexistiren, oder erst durch Wirkung der Atmosphärilien gebildet werden.

Das so seltene Vorkommen der Kalisalze und das so häufige der Natronsalze führt zu einer wichtigen Betrachtung. Während die Kalisalze im Mineralreiche als eine verschwindende Gröfse gegen die grofsen Massen Kali, welche sich aus zersetztem Kali-Feldspathe ausgeschieden haben, erscheinen, könnte man, was das Vorkommen der Natronsalze betrifft, versucht werden, zu fragen, ob das Natron der zersetzten Natron-Feldspathe als hinreichend gedacht werden könne, den in so grofsen Massen im Meere, im Steinsalzgebirge und in salzhaltigen, sedimentären Formationen verbreiteten Natronsalzen ihre Basis geliefert zu haben. Da Chlornatrium, als solches, in krystallinischen Gesteinen sich findet, so stammt ein Theil seines secundären Vorkommens aus dieser Quelle ab. Wie viel von diesem und von dem durch Zersetzung des kohlensauren, kieselsauren und schwefelsauren Natron erzeugten Chlornatrium (S. 571. 572 u. S. 851) dem Meere und mittelbar den Steinsalz-Lagern geliefert worden, kann nicht geschätzt werden. Das ist aber aufser aller Schätzung und ganz gewifs, dafs alles von zersetzten Feldspathen herrührende kieselsaure und kohlensaure Natron, welches in das Meer geführt worden und noch dahin geführt wird, in Kochsalz umgewandelt wurde und noch umgewandelt wird.

So wie ein Theil des aus zersetztem Kali-Feldspathe ausgeschiedenen Kali zu neuen Mineral-Bildungen verwendet wurde: so ist es auch bei dem von zersetztem Natron-Feldspathe herrührenden Natron der Fall.

In den Zeolithen finden wir Natron häufiger, als Kali. Zu den Natron-haltigen Zeolithen gehören: der Pektolith, Analzim, Cluthalit, Faujasit, Epistilbit, Chabasit, Natron-Mesotyp, Mesolith, Lehuntit, Brevezit, Mesole, Poonahlit und Thomsonit. Alle diese Zeolithe finden sich in Labradorgesteinen (Mandelsteinen, Dolerit, Basalt u. s. w.), theils in Drusenräu-

Digitized by Google

men, theils in der Masse der Gesteine selbst, wie der Analzim in dem Analzim-Dolerit. Der zeolithische Gemengtheil basaltischer, doleritischer, phonolithischer Gesteine u. s. w., ist gleichfalls als ein durch Aufnahme von Wasser umgewandelter Labrador anzusehen.

Zur Classe der Natron-haltigen Zeolithe scheinen auch der Pfeifenstein, Gehlenit, Dermatin (mit seinen 22—25 Proc. Wasser und Kohlensäure), Retinalith (20 Proc. Wasser haltend), Krokydolith zu gehören. Ihr Wassergehalt und ihr Vorkommen deuten darauf hin, dafs sie Umwandlungs-Producte primärer Fossilien sind.

Auch der Perlstein und Pechstein, welche eigenthümliche Gebirgsmassen bilden, gehören in diese Kategorie. Im zweiten Bande wird von allen diesen Fossilien näher die Rede sein.

Ein Theil der in sedimentären Formationen vorkommenden Grünerde hat gleichfalls Natron absorbirt; denn die Grünerde von *Lossofsna* enthält 4,5 Proc. Natron, und das Kali in den grünen Pseudomorphosen nach Augit ist natronhaltig. Diese secundären Bildungen haben jedoch bei weitem mehr Kali, als Natron verschlungen (S. 844).

Was die Circulation der Alkalien im Pflanzenreiche betrifft, so treten uns Verhältnisse entgegen, welche, wenn man die in diesem Reiche sich bewegenden Massen mit denen vergleicht, die in den secundären Bildungen des Mineralreiches aufgespeichert sind, in geologischer Beziehung nur eine untergeordnete Bedeutung haben; aber im grofsen Ganzen doch ihre Stelle finden müssen.

Es ist eine in chemischen Werken längst eingewurzelte Annahme, dafs die auf dem Lande wachsenden Pflanzen vorzugsweise Kali und die in der Nähe des Meeres und in demselben vorkommenden Pflanzen vorzugsweise Natron enthalten. Früherhin, als die Methoden, beide Alkalien von einander zu scheiden, noch sehr unvollkommen waren, glaubte man sogar, dafs jene Pflanzen nur Kali und diese nur Natron enthalten. Die neueren Untersuchungen der Asche einer grofsen Zahl von Landpflanzen haben aber dargethan, dafs in ihnen das Natron selten fehlt, ja sogar manchmal mehr, als das Kali, zu betragen scheint.

Digitized by Google

So fand man in manchen Saamenkörnern, namentlich der Getreide-Arten, (Weizen, Roggen, Mais, Buchweizen) in Madia sativa, in der Esparsette, im rothen Klee, in manchen Reben, in der Krappwurzel u. s. w. mehr Natron, als Kali. Berücksichtigt man, dafs dieselbe Pflanze oder derselbe Pflanzen-Bestandtheil, je nach dem verschiedenen Standorte ihres Wachsthums, beide Alkalien in sehr ungleichen Verhältnissen enthalten *): so mufs man vermuthen, dafs letztere in den Pflanzen sich einander zu vertreten im Stande sind, und dafs, je nachdem der Boden Kali oder Natron vorherrschend enthält, oder das eine oder das andere gänzlich fehlt, oder wenigstens bis auf ein Minimum herabgesunken ist, in den Pflanzen von verschiedenem Boden dieselben relativen Verhältnisse hervortreten werden.

Es ist Schade, dafs in der unten erwähnten Zusammenstellung der Pflanzenaschen-Analysen der Boden, oder die Gebirgsart nicht angegeben ist, worauf die untersuchten Pflanzen gewachsen sind; denn die Angabe der Länder nützt nichts, da selbst in *Deutschland* kaum ein Land so klein ist, dafs nicht in demselben verschiedene Gebirgs- und Boden-Arten mit einander wechselten. Man würde vielleicht eine Beziehung zwischen den Alkalien im Boden oder in der Ge-

---

*) Die nachstehenden aus der Zusammenstellung der neueren Analysen von Pflanzenaschen in Liebig's Agriculturchemie entlehnten Beispiele zeigen diefs:

	Kali	Natron	Standort der Pflanze	Analytiker
Weizenkörner	6,43	27,79	*Holland*	Bichon
„	25,90	0,44	*Leipzig*	Schmidt
„	30,12	—	*Elsafs*	Boussingault
Gerstenkörner	3,91	16,79	*Cleve*	Bichon
„	20,91	—	*Leipzig*	Schmidt
Roggenkörner	32,76	4,45	*Giefsen*	Will u. Fresenius
„	11,43	18,89	*Cleve*	Bichon
Mais-Stroh	14,46	39,92	*Steiermark*	Hruschauer
„	4,00	10,57	„	„
Reben	37,48	1,33	*Meifsen*	Crasso
„	47,55	26,76	*Worms*	„

Digitized by Google

birgsart und denen in den Pflanzen auffinden, wenn nicht jene Angaben mangelten. Dafs freilich nur bei denjenigen Pflanzen, welche auf ungedüngtem Boden wachsen, eine solche Beziehung gefunden werden könnte, ist von selbst klar.

Pflanzen, welche auf einem der drei von Frick analysirten Thonschiefer-Varietäten wachsen, können kein Natron enthalten, da dieses Alkali dort fehlt. Berücksichtigen wir indefs, dafs die Pflanzen die Sammler der Alkalien sind: so könnte es uns nicht befremden, wenn wir Natron in ihnen fänden, obgleich die Analyse des Bodens oder des Gesteins, worauf sie gewachsen, nichts davon nachweisen kann; die Quantitäten des Natrons können aber im Verhältnisse zum Kali nur sehr wenig betragen.

Es sind zwar bis jetzt noch viel zu wenig sedimentäre Gesteine analysirt worden, als dafs man über den relativen Gehalt an Kali und Natron in denselben etwas Allgemeines aussprechen könnte. In der ältesten der sedimentären Formationen, im Thonschiefer, scheint indefs Natron durchgängig nur in sehr untergeordneter Menge vorzukommen (S. 367). Lieferte, wie nicht zu zweifeln, diese mächtige Formation das Material zu manchen jüngeren Formationen: so kann sich in diesen ebenfalls nicht, oder doch nur in äufserst untergeordneter Menge Natron vorfinden. Dazu kommt, dafs Natronfeldspathe viel leichter verwittern, als Kalifeldspathe. Wenn daher ein sedimentäres Gestein, neben Ueberbleibseln von diesen, noch Ueberbleibsel von jenen enthält: so wird sich der Natron-Gehalt fortwährend vermindern; denn die Gewässer führen das ausgeschiedene Natron fort, wie auch der vorherrschende Gehalt an Natronsalzen, im Verhältnisse zu den Kalisalzen, in den meisten Quellen zeigt. Dieser Ursache wegen ist mit gutem Grunde zu vermuthen, dafs, wenn im Thonschiefer das Natron schon sehr untergeordnet auftritt, es in jüngeren sedimentären Formationen, welche aus jenem entstanden sind, entweder gar nicht mehr, oder doch nur noch spurweise, vorkommen werde.

Diese Vermuthung wird, in Beziehung auf den Schieferthon, durch eine neulichst angestellte Analyse dieses Gesteins aus dem Liegenden eines Steinkohlen-Flötzes aus *England* von Frankland, Chemist to the Geol. Survey bestätigt; denn

Digitized by Google

nach derselben enthält dieser Schieferthon 3,16 Proc. Kali und nur 0,25 Proc. Natron *).

Der sehr geringe und häufig gänzlich fehlende Gehalt der Natronsilicate im Boden ist wohl die Hauptursache, warum die Pflanzen Kali, im Durchschnitte, in gröfserem Verhältnisse, als Natron, ja manchmal jenes ausschliefslich enthalten. Die in der obigen Anmerkung (S. 856) zusammengestellten Beispiele zeigen, dafs dieselben Pflanzen oder Pflanzentheile, wenn es im Boden nicht an Natron fehlt, auch dieses, und sogar in einem gröfseren Verhältnisse, als Kali, aufnehmen können. Eben defshalb würde es von Interesse sein, wenn die genannten Analytiker jetzt noch im Stande wären, zu ermitteln, auf welchem Boden die von ihnen untersuchten Pflanzen, in denen beide Alkalien in so sehr abweichenden Verhältnissen gefunden wurden, gewachsen waren; obgleich der Umstand, dafs die Getreidekörner, das Stroh und die Reben, welche die auffallenden Gegensätze in dem Gehalte beider Alkalien zeigen, ohne Zweifel auf gedüngtem Boden gewachsen waren, genauen Schlüssen entgegen treten würde. Bei künftigen

*) Memoirs of the Geol. of Great. Britain. V. I. p. 479. Nach Jameson (Jahrbuch für Mineral. 1835. S. 477. und Bronn's Handb. einer Gesch. der Natur. 1841. Bd. I. S. 365.) soll dagegen der Kohlenschiefer in der Nähe von *Salisbury Craigs* und von *Lochend* bei *Edinburgh*, welcher in seiner Zusammensetzung sehr nahe mit dem Thonschiefer, nach Frick's Analyse, übereinstimmt, blofs Natron enthalten. Diefs ist aber sehr unwahrscheinlich und zu vermuthen, dafs Jameson nicht die gehörige Aufmerksamkeit auf die Gegenwart des Kali gerichtet hat. Die neueren Untersuchungen haben gezeigt, dafs das Kali wohl keinem Feldspathe gänzlich fehlt. Man fand es im Albit und im Labrador: im feinkörnigen schneeweifsen Albit vom *St. Gotthardt* beträgt es sogar noch etwas mehr (6,77 Proc.) als das Natron. Und sollte es auch einzelne Species geben, welche ganz frei von Kali wären: so ist nicht wahrscheinlich, dafs eine ganze krystallinische Gebirgsart aus solchem kalifreien Feldspathe bestände. Ist auch der Kaligehalt in der Grundmasse einer solchen Gebirgsart sehr gering, so wird er sich doch bei der mechanischen und chemischen Zerstörung relativ vermehren, weil die Natronsilicate sich leichter zersetzen, als die Kalisilicate und das ausgeschiedene Natron durch die Gewässer fortgeführt wird. Liefert eine solche

Analysen von Pflanzenaschen, namentlich von, auf ungedüngtem Boden gewachsenen Waldbäumen, ist sehr zu wünschen, dafs die Gebirgsart angeführt werde, durch deren Verwitterung der Boden entstanden ist. Freilich wäre auch hierbei zu berücksichtigen, ob nicht von höher gelegenen Gebirgen durch Regenwasser oder Bäche und Flüsse Boden, von anderen Gebirgsarten herrührend, zugeführt worden sei.

Die Untersuchung der Aschen von Pflanzen, auf krystallinischem Gebirge gewachsen, ist zur Entscheidung der Frage, ob beide Alkalien für die Pflanzen gleich bedeutend sind, oder ob sie mit Auswahl von denselben aufgenommen werden, besonders geeignet; denn die Homogenität des krystallinischen Gesteins ist leichter und sicherer, als die des sedimentären zu ermitteln. Indefs ist auch bei dieser Untersuchung zu berücksichtigen, dafs aus dem relativen Verhältnisse der beiden Alkalien im krystallinischen Gesteine nicht auf ein gleiches in den darauf gewachsenen Pflanzen geschlossen werden könne; denn auch hier tritt der schon oben erwähnte Umstand entgegen, dafs Natronsilicate leichter, als Kalisilicate verwittern. Es könnte daher leicht der Fall sein, dafs Pflanzen, auf Labrador-Gesteinen, etwa auf Basalt gewachsen, doch mehr Kali, als Natron enthielten, obgleich im Labrador-Feldspathe, jenes viel weniger, als dieses beträgt; denn scheidet sich bei der Verwitterung das Natron leichter und schneller, als das Kali aus, und wird ersteres sogleich nach seiner Ausscheidung von Gewässern fortgeführt: so können die Pflanzen in den Fall kommen, nur oder wenigstens gröfstentheils nur Kali aufzunehmen *). Dafs das Natron wirklich

---

Gebirgsart das Material zu sedimentären Bildungen, so wird in diesen das Kali mehr und das Natron weniger, als in dem ursprünglichen Gesteine betragen. Sedimentäre Gesteine können daher frei von Natron sein, aber nicht ganz frei von Kali; es sei denn, dafs es früherhin krystallinische Gesteine gab, welche gar kein Kali enthielten, was aber sehr unwahrscheinlich ist.

*) Berthier (Annal. de chim. et de phys. T. XXXII. P. 240.) will in der Asche von Tannenholz, welches in *Norwegen* auf basaltischem Gebirge gewachsen war, $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Natron, wie Kali, gefunden haben; wir haben aber Grund zu vermuthen, dafs hierbei irgend eine Mystification stattgefunden habe.

Digitized by Google

in bei weitem gröfserem Verhältnisse, als Kali, von den Gewässern fortgeführt wird, zeigt sich sehr entschieden in den vorherrschenden Natronsalzen der Säuerlinge, welche ihre Werkstätte in basaltischen Gesteinen zu haben scheinen (S. 381).

Auf der andern Seite wird in Pflanzen, auf granitischen Gesteinen gewachsen, Natron gänzlich fehlen, oder bis auf ein Minimum zurückgedrängt sein; denn in diesen sind Kalisilicate die bei weitem vorherrschenden, und die geringen Mengen Natron in manchem Orthoklase und im Oligoklase werden von den Gewässern fortgeführt, wie dieſs auch der in der Regel vorherrschende Gehalt an Natronsalzen in den aus granitischen Gebirgen kommenden Quellen zeigt.

Man kann sich vielleicht mit ziemlicher Allgemeinheit dahin aussprechen, dafs sich die Gewässer und die Pflanzen zwischen beiden Alkalien, welche aus der Verwitterung der Gesteine hervorgehen, theilen, so dafs erstere vorzugsweise das Natron und letztere vorzugsweise das Kali in Beschlag nehmen, obgleich es keineswegs als eine, durch irgend ein Verwandtschafts-Verhältnifs bedingte Theilung betrachtet werden kann. Die Gewässer führen nur defshalb das Natron in gröfseren Mengen, als das Kali fort, weil die Natronsilicate leichter zerlegt werden, als die Kalisilicate, jene daher früher in den löslichen Zustand übergehen, als diese. Die Pflanzen nehmen weniger Natron auf, weil es ihnen die Gewässer entziehen: das langsamer und schwieriger ausgeschiedene Kali dürfte aber gerade defswegen zur Aufnahme von ihnen besonders geneigt sein. Es könnte übrigens die Vegetation eine, bei der schwierigen Zersetzung der Kalisilicate mitwirkende Kraft sein, so dafs die Pflanzen die Alkalien überhaupt in dem Momente ihrer Ausscheidung aus den unlöslichen Silicaten, sei es als Carbonate oder als lösliche Silicate, aufnehmen.

Daubeny *) fand zwar, dafs, wenn auch der Boden einen Ueberfluſs an Natron enthält, die Pflanzen dennoch reicher an Kali sind. Gleichwohl würde es eines Versuches werth sein, wenn man in einem Raume, aus welchem die Gewässer

*) L'Institut. 1845. No. 607.

Digitized by Google

nichts fortführen können, etwa in einem Blumentopfe, Pflanzen in einem künstlichen Boden wachsen liefse, dem theils gleiche, theils ungleiche Quantitäten beider Alkalien, sei es als Carbonate oder als lösliche Silicate, zugesetzt worden wären. Auf diese Weise würde sich noch bestimmter herausstellen, ob die Pflanzen eine gröfsere Neigung haben, Kali, als Natron aufzunehmen. Doch dieser Versuch würde weniger von geologischem, als von chemisch-physiologischem Interesse sein. Für unsern Zweck genügt es, approximativ zu finden, wie das Verhältnifs beider Alkalien im Pflanzenreiche sein mag.

Der mittlere Kaligehalt von 108 Land-Pflanzen und von deren Pflanzentheilen beträgt 21,42 Procent von der Asche, der mittlere Natrongehalt von 78 Pflanzen und Pflanzentheilen unter diesen beträgt 8,81 Procent. Demnach verhält sich die Menge des Natron zu der des Kali, wie 1 : 2,43. Dafs dieses Verhältnifs das wirkliche im Pflanzenreiche nur ungefähr ausdrücken kann, versteht sich von selbst; denn wenn selbst die relativen Quantitäten beider Alkalien in allen Pflanzen und Pflanzentheilen bekannt wären, so könnte auch daraus noch nicht auf jenes wahre Verhältnifs geschlossen werden, da dieses wesentlich von der Verbreitung jeder Pflanzenspecies abhängt, welches zu ermitteln nicht in unserer Macht steht. Dem gemäfs, was in unten stehender Note bemerkt worden, dürften auch manche unter jenen Analysen kein grofses Vertrauen verdienen.

Unter jenen 108 Pflanzen und Pflanzentheilen finden sich 30, also nahe 28 Proc., welche kein Natron halten *); dage-

---

*) Es ist auffallend, dafs die Analysen des Holzes der Pinus-Arten, (in der Zusammenstellung in Liebig's Agriculturchemie) von welchen die im Handel vorkommende *russische* Pottasche, unseres Wissens, vorzugsweise herrührt, verhältnifsmäfsig eine so ungewöhnliche Menge von Natron gegeben haben, wie man aus Nachstehendem ersieht:

	Kali	Natron	Standort	Analytiker
	nach Aschen-Procenten		der Pflanze	
Pinus sylvestris	2,79	15,99	*Giefsen*	Böttinger
„	7,17	6,26	„	Levi
Pinus Larix	15,24	7,27	„	Poleck.

Diesem gemäfs müfste es im Handel Varietäten von Pottasche

gen trifft man keine einzige an, die nicht neben Natron Kali enthielte.

Das Verhältnifs beider Alkalien in den Meeres-Pflanzen stellt sich anders heraus. Das Mittel aus 14 Analysen Forchhammer's *) der Asche von Fucus-artigen Pflanzen aus verschiedenen Familien dieser Classe und von sehr verschiedenen Gegenden der Erde, giebt 2,52 Proc. Kali und 3,155 Proc. Natron der getrockneten Pflanze. Die Menge des ersteren zu der des letzteren verhält sich demnach wie 1 : 1,25. Gödechens's vier Analysen von Fucus-Arten geben das Verhältnifs 1 : 1,07; also sehr nahe gleiche Quantitäten beider Alkalien.

Forchhammer's Analysen geben das durchschnittliche Verhältnifs des Kali zum Natron in den Meerespflanzen unstreitig viel genauer an, als es aus den Analysen der Aschen der Land-Pflanzen zu ermitteln ist; denn die Verhältnisse beider Alkalien in den einzelnen Fucus-Arten weichen nicht sehr bedeutend von jenem mittleren Verhältnisse ab; die ungleiche Verbreitung dieser Meeres-Pflanzen kann daher keine sehr beträchtliche Aenderung in demselben herbeiführen.

Auf den ersten Blick scheint das für die Meeres-Pflanzen gefundene mittlere Verhältnifs dafür zu sprechen, dafs es wenigstens für diese Pflanzen einerlei sei, ob ihnen Natron- oder Kalisalze dargeboten werden. Der oben erörterte Umstand, welcher die Land-Pflanzen in der Aufnahme des Na-

---

geben, welche halb so viel, gleich viel bis 6 Mal so viel Natron enthielten, als Kali. Solche ungewöhnliche Verhältnisse von Soda in der Pottasche hätten bei der technischen Anwendung derselben nicht entgehen können. Wenn daher der Boden von *Giefsen* nicht ganz besonders mit Natron gesegnet ist: so mufs man Irrthümer in jenen Analysen vermuthen. Jeden Falls ist eine Wiederholung derselben sehr wünschenswerth. Nach Wittstock (Poggend. Annal. Bd. LXI. S. 394) enthält die *russische* Pottasche nur bisweilen Natron.

*) Es ist zu bemerken, dafs Forchhammer's Angaben aus dessen Abhandlung im Journ. für pract. Chemie. Bd. XXXVI. S. 390 entlehnt wurden; denn in der Zusammenstellung in Liebig's Agriculturchemie haben sich sehr bedeutende Druck- oder Abschreibefehler eingeschlichen.

Digitized by Google

trons beschränkt, tritt wenigstens bei den Meerespflanzen nicht ein, da sich ihnen Natronsalze, und zwar in viel gröfserem Verhältnisse, als Kalisalze, immerfort darbieten. Aber gerade dieses ungleiche Verhältnifs beider alkalischen Salze möchte zu Gunsten der Ansicht zu deuten sein, dafs die Pflanzen eine gröfsere Neigung haben, Kali, als Natron, aufzunehmen; denn berücksichtigen wir, dafs letzteres ungefähr 19 Mal so viel, als ersteres im Meere beträgt: so sollte man erwarten, dafs die Pflanzen auch 19 Mal so viel Natron, als Kali aufnehmen würden, wenn sie eine gleiche Neigung für beide Alkalien hätten.

Da kohlensaure und kieselsaure Alkalien im Meerwasser nicht vorkommen (S. 851), so können die Meeres-Pflanzen beide Alkalien nur durch Zersetzung der in demselben enthaltenen alkalischen Salze aufnehmen. Das Kali scheint darin nur mit Schwefelsäure und das Natron nur mit Salzsäure verbunden zu sein. Nach Forchhammer ist die Schwefelsäure in den Aschen der Fucus-Arten mit Kali, Natron und Kalk verbunden. Die Menge dieser Säure reicht aber nicht hin, diese drei Basen zu sättigen. Wird das Kali als schwefelsaures Salz aus dem Meerwasser aufgenommen, so bleibt keine Schwefelsäure zur Sättigung der beiden anderen Basen übrig. In 10 Aschen jener Fucus-Arten beträgt die vorhandene Schwefelsäure mehr, als das Kali zur Sättigung fordert; in diesen müssen also der Gyps und das Bittersalz einen Theil der Schwefelsäure liefern. In den 4 übrigen Aschen beträgt hingegen die vorhandene Schwefelsäure weniger, als zur Sättigung des Kali erforderlich ist; in diesen mufs daher ein Theil der Schwefelsäure aus dem, von den Pflanzen als schwefelsaures Kali aufgenommenen Salze wieder in das Meer zurücktreten.

Nur in einer einzigen unter jenen 14 Pflanzen-Aschen, in der von Laminaria latifolia, beträgt das Chlor mehr, als zur Sättigung des Natriums erforderlich ist; in dieser könnte daher die ganze Menge desselben als Chlornatrium aufgenommen werden und als solches in der Pflanze zurückbleiben. Da aber die Asche dieser Pflanze ohne Zweifel, wie alle übrigen, kohlensaures Natron enthält: so ist gewifs auch in dieser ein Theil des Natrons an Pflanzensäuren gebunden. Alle

Digitized by Google

übrigen Pflanzenarten haben Chlor in viel geringerer Menge, als das vorhandene Natron zur Sättigung fordert.

Es bleibt nur die Annahme übrig, daß ein Theil des Natrons in den Meeres-Pflanzen entweder als Kohlensäure oder an Pflanzensäuren gebunden sei. Pflanzensäure Salze kann man im ausgeweinten Salze der Pflanzen nachweisen; kohlensaure Alkalien kennen, als solche, schwerlich in irgend einem Pflanzensafte vor. Alle Carbonate, welche sich nach der Verbrennung der Pflanzen in der Asche finden, rühren von zersetzten pflanzensauren Alkalien her.

Bunsen[1]) ist der Meinung, daß nicht die ganze Menge des Natrons in den Meeres-Pflanzen als Kochsalz in dieselben übergehe, sondern wahrscheinlich als Carbonat. Er basirt sich hierbei auf die längst bekannte Thatsache, wornach Kochsalz in Berührung mit feuchtem Kohlenoxyd-Eisenoxyd einen kohlensauren Natron verwandelt[2]). Wenn aber diese Zersetzung des Kochsalzes durch kohlensauren Kalk der einzig denkbare Process ist, welcher ein Meeres-Pflanze kohlensauren Natron, mithin dieses Alkali in einer Verbindung liefert, die leicht von den Pflanzensäuren zersetzt wird — ist doch in keinem Falle zusammenbar, daß diese Zersetzung im Meerwasser von statten gehe; denn in eine Lösung von kohlensaurem Natron und Kalk von Chlornatrium gebracht, können beide Salze nicht neben einander im Meerwasser enthalten sein. Es ist nur denkbar, daß diese Zersetzung im Innern der Pflanze erfolge, und Chlorcalcium von den Pflanzen in das Meer vorhergeführt wird. Dieses Chlorcalcium müßte übrigens durch das dem Meere beständig zugeführte kohlensaure Natron wieder in Kochsalz und in kohlensauren Kalk umgesetzt werden, und auf diese Weise in seinen ursprünglichen eingehen, als das, von den Gewässern aus zerrotteten Natronfeldspathen ausgelaugte, kohlensaure Natron auf mittelbare Weise zur Ernährung der Pflanzen oder zum Uebergange in dieselben dienen würde. Nach den Untersuchungen von Bun-

[1]) Compt. rend. 1843. T. XVI. No. 21.

[2]) Die experimentelle Zersetzung von Kochsalz und Kohlensäurem Kalke hat man sogar zur fabrikmäßigen Darstellung des kohlensauren Natrons benutzen wollen; aber nur mit geringem Erfolge.

Digitized by Google

beny scheint das Kochsalz von den Landpflanzen nicht zersetzt zu werden und mithin der Vegetation kein Alkali zu liefern*).

Forchhammer bemerkt, dafs die Vegetation des Meeres, vom geologischen Gesichtspuncte, die Aufmerksamkeit der Forscher nur wenig angeregt habe. Während die Landpflanzen in jedem geologischen Systeme eine wichtige Rolle spielen, ist die ganze Vegetation des Oceans fast unbeachtet geblieben; blofs die Fucus-Arten sind den Geologen, welche sich mit fossilen Pflanzen beschäftigt haben, ein Gegenstand näherer Betrachtung gewesen. Die Masse vegetabilischer Substanzen, welche die Meeres-Pflanzen jährlich erzeugen, ist aufserordentlich grofs, und die Quantität mineralischer Substanzen in ihrer Asche ist weit gröfser, als die der Landpflanzen. Das Seegras mufs daher, hinsichtlich seiner unorganischen Bestandtheile, einen bedeutenden Einfluſs auf die Bildung und Umänderung der sich ablagernden Erdschichten haben.

Welche Rolle die Phosphorsäure und die Magnesia theils im organischen, theils im unorganischen Reiche spielt, ist im vorigen Kapitel gezeigt worden. Auf die Rolle, welche die Schwefelsäure in diesen Naturreichen spielt, kommen wir im nächsten Kapitel zurück. Hier haben wir noch die Alkalien, diese wichtigen Bestandtheile der Fucus-Arten, zu betrachten.

Bildet sich aus dem schwefelsauren Kali der verfaulten Seegräser und aus dem Eisenoxyde im Thone, in welchem sich jene Pflanzenüberreste ablagern, Eisenkies: so geht, nach

*) A. a. O. Es ist doch kaum zu vermuthen, dafs das Verhalten der Landpflanzen so ganz verschieden von dem der Meeres-Pflanzen sein sollte; denn dafs in diesen auf irgend eine Weise Kochsalz zersetzt werden mufs, liegt in der Natur der Sache. Dieser Gegenstand verdient gewifs eine Wiederholung durch sorgfältige Versuche; denn können auch die Landpflanzen, versteht sich bei Gegenwart von kohlensaurem Kalke, Kochsalz zersetzen: so ist dadurch die Möglichkeit gegeben, dafs in einem, an Alkalien armen Boden Kochsalz als treffliches Düngungsmittel wirken könne. Versuche, welche in dem hiesigen landwirthschaftlichen Institute angestellt wurden, Kochsalz als Düngungsmittel anzuwenden, sollen einen guten Erfolg gehabt haben.

Digitized by Google

Forchhammer, das Kali mit der kieselsauren Thonerde eine unlösliche Verbindung ein. Auf diese Weise werden dem Meerwasser die ihm durch die Flüsse zugeführten Quantitäten Kali beständig fort entzogen und das Gleichgewicht erhalten. Dasselbe gilt ohne Zweifel vom Natron derjenigen Fucusarten, welche es zum Theil auch als schwefelsaures Salz (S. 863) enthalten.

Betrachten wir schliefslich die gefundenen approximativen Verhältnisse beider Alkalien in den Land- und Meeres-Pflanzen: so finden wir in jenen das Kali in einem gröfseren Verhältnisse vorherrschend, als das Natron in diesen. Da die Quantität der jährlich erzeugten Meeres-Pflanzen so bedeutend ist *), und die mineralischen Substanzen in ihnen weit gröfser, als in den Landpflanzen sind: so könnte es wohl sein, dafs das mittlere Verhältnifs beider Alkalien in allen Pflanzen auf der Erde, Land- wie Meeres-Pflanzen, nicht sehr von gleichen Antheilen Kali und Natron abweichen dürfte. Fassen wir das Pflanzen- und Thierreich zusammen, so dürfte sich um so mehr dieses gleiche Verhältnifs herausstellen, da im thierischen Körper das Kali fast gänzlich zurück- und das Natron überwiegend auftritt.

Es wurde schon oben (S. 840) bemerkt, dafs die zerstörten Seegräser nur wenig Kali in sedimentären Formationen zurückgelassen haben können. Das Resultat, dafs die Fucus-Arten durchschnittlich mehr Natron, als Kali enthalten, bestätigt es; denn da der Thonschiefer kein Natron, oder doch nur Spuren davon enthält, und in ihm Fucoiden gar nicht selten sind: so müssen die mineralischen Bestandtheile derselben, während ihrer Zerstörung, durch die Gewässer ausgelaugt und fortgeführt worden sein. Nur dadurch können dem allgemeinen Kreislaufe Alkalien durch Meeres-Pflanzen entzogen werden, dafs dieselben in jene von Forchhammer erwähnte unauflösliche Verbindung eingehen.

Der gänzliche Mangel an Alkalien in den Stein- und Braunkohlen zeigt, dafs jene auch bei deren Bildung durch

*) Man erinnere sich nur an die ungeheure Ausdehnung des schwimmenden Seegrases in dem Golfstrome zwischen *Europa* und *Amerika*.

Digitized by Google

Gewässer fortgeführt wurden. Also auch durch diese Ueberreste einer grofsartigen Vegetation der Vorzeit wurden dem allgemeinen Kreislaufe keine Alkalien entzogen. Dasselbe gilt, was von Wichtigkeit für das organische Reich ist, von den phosphorsauren Salzen; denn auch diese fehlen in der Asche der Steinkohlen.

Dafs Lithionsalze in den allgemeinen Kreislauf der Gewässer kommen, kann nicht bezweifelt werden; denn Lithion-haltige Silicate werden, wie Kali- und Natron-haltige, nach und nach zersetzt, und das Vorkommen des Lithions in manchen Quellen giebt davon Zeugnifs. Ob Lithion von den Pflanzen gar nicht aufgenommen wird, kann weder bejaht noch verneint werden. Die bisherigen Analysen von Pflanzenaschen weisen kein Lithion nach. Daraus kann aber nicht auf seine gänzliche Abwesenheit geschlossen werden; denn es kann in so geringer Menge vorkommen, dafs es durch die Analyse nicht mehr nachgewiesen werden kann. Um die Frage zu beantworten, ob dieses Alkali dem organischen Reiche völlig fremd sei, möchte es am zweckmäfsigsten sein, Pflanzen in einem künstlichen, Lithion-haltigen Boden wachsen zu lassen.

Resultate der Untersuchungen über die Kieselsäure und die kieselsauren Salze.

1) Kieselsäure kommt im Mineralreiche in zwei verschiedenen Modificationen vor.

2) Sie findet sich in allen Gewässern auf und in der Erde.

3) Diese Kieselsäure rührt von der Zersetzung der Silicate her.

4) Die wasserhaltigen Silicate sind secundäre Bildungen.

5) Die Zersetzung wasserfreier Silicate beginnt stets mit Aufnahme von Wasser.

6) Kohlensäure unterstützt diese Zersetzung.

7) Schwefelsäure, aus der Oxydation des Schwefelwasserstoffs hervorgegangen, zersetzt noch kräftiger die Silicate.

8) Säuerlinge mit freier Kohlensäure können kein Kalksilicat enthalten.

9) Sie können aber alkalische und Thonerde-Silicate und wahrscheinlich auch Eisenoxydul-Silicate enthalten.

Digitized by Google

10) Süfse Gewässer können alle alkalische und erdige Silicate enthalten.

11) Die Gewässer, welche die Pflanzen nähren und die Pflanzen selbst, enthalten Silicate.

12) Einfache Kalksilicate kommen selten und nur in geringen Mengen vor; ungemein häufig und in grofsen Mengen finden sich aber einfache Magnesia-Silicate.

13) Kalk- und Magnesia-Silicate bilden sich unter verschiedenen Bedingungen.

14) Talk, Speckstein, Serpentin, Asbest, Kerolith, Dermatin, Chonikrit, Pyrosklerit, Remalit, Retinalith, Pikrosmin, Schillerspath, Chrysotil, Metaxit, Meerschaum, Villarsit, Pikrophyll, Aphrodit und Hydrophit kommen als Absätze aus Gewässern vor.

15) Das Vorkommen der quarzigen Magnesite spricht für gleichzeitige Gegenwart des Magnesiacarbonats und Magnesiasilicats in Gewässern.

16) Das Magnesiasilicat in diesen Magnesiten ist eine Verbindung nach bestimmten Mischungsverhältnissen.

17) Der Kieselsäure-haltige Magnesit kommt nicht krystallisirt vor.

18) Magnesiasilicate werden durch Kohlensäure zersetzt, wenn sie aufgelöst sind, nicht aber im festen Zustande.

19) Kalksilicate werden unter beiden Umständen zersetzt.

20) Die Kohlensäure der süfsen Gewässer ergreift in den zusammengesetzten Silicaten den Kalk früher, als die Magnesia.

21) Die Kohlensäure der Säuerlinge wandelt beide Erden in Carbonate um.

22) Es ist indefs nicht unwahrscheinlich, dafs die Kohlensäuerlinge Doppelsalze aus Magnesia-Carbonat und Magnesia-Silicat enthalten.

23) Bei der Umwandlung des Labradors in Zeolithe wird die Kohlensäure der Gewässer durch den Kalk absorbirt.

24) Magnesia findet sich sehr selten in Zeolithen; Kalk fast immer.

25) Magnesia spielt bei den Umwandlungen der Fos-

Digitized by Google

silien die ausgebreitetste Rolle; sie wechselt unter allen Erden am meisten ihren Ort und ist einer der frequentesten Bestandtheile in Gewässern.

26) Bei den Pseudomorphosen werden häufig durch Magnesiasilicate andere Silicate verdrängt.

27) Die Umwandlung in Speckstein ist der häufigste pseudomorphe Proceſs im Mineralreiche.

28) Das Material des ursprünglichen Fossils scheint darauf keinen Einfluſs zu haben.

29) Bei der Umwandlung des Bitterspaths und Spinells in Speckstein wird ein Carbonat und ein Aluminat durch ein Silicat verdrängt.

30) Bei der Umwandlung des Augits und der Hornblende in Speckstein scheint theils ein Austausch ihrer Silicate, gegen Magnesiasilicat, theils (bei ersterem) eine Zersetzung in Speckstein und Grünerde statt zu finden.

31) Die Umwandlungen des Disthen, Chiastoliths, Feldspaths und Pyrops in Talk gehören in die Kategorie der Umwandlungen in Speckstein.

32) Auch bei den Umwandlungen des Augits, der Hornblende, des Olivins u. s. w. in Serpentin, so wie des Granats und der Hornblende in Chlorit wird Magnesiasilicat aufgenommen.

33) In langen Zeiträumen können diese Umwandlungen groſsartige Resultate hervorbringen.

34) Durch Zersetzung von Basalt, Melaphyr und anderer, an Magnesia reichen Fossilien sind ungeheure Quantitäten dieser Erde ausgeschieden worden.

35) Der Wollastonit kommt am häufigsten im körnigen Kalke vor, in welchem er sich erhalten kann. Er scheint eine Bildung auf nassem Wege zu sein.

36) Der Okenit und Danburit sind Bildungen auf nassem Wege.

37) Je leichtlöslicher ein Fossil ist, desto vergänglicher ist es im Mineralreiche.

38) Silicate werden aus ihrer Auflösung in Säuren durch kohlensauren Kalk gefällt.

39) Die einfachen wasserhaltigen Thonerdesilicate sind

Digitized by Google

aus Zersetzung zusammengesetzter wasserfreier Thonerdesilicate hervorgegangen.

40) Durch niedergehende süfse Gewässer mit ihrer atmosphärischen Kohlensäure ist der Augit bei *Bilin* in Cimolit umgewandelt worden.

41) Auf *Milo* ist die Umwandlung durch Schwefelsäure, aus Schwefelwasserstoff entstanden, bewirkt worden.

42) Die Kieselsäure hat eine grofse Verwandtschaft zum Eisenoxydul.

43) Die Eisenoxydul-Silicate können nur so lange im aufgelösten Zustande bestehen, als der Sauerstoff ausgeschlossen ist.

44) Die Grünerde und die grünen Körner können durch Zersetzung des Augits, wahrscheinlich auch der Hornblende und des Glimmers, entstehen.

45) Bei der Umwandlung werden häufig Alkalien aufgenommen.

46) Aus den Eisenoxydul-Silicaten in sedimentären Formationen bilden sich eisenhaltige Quellen und Eisenerze.

47) Silicate werden um so leichter zersetzt, je mehr sie Kalk enthalten. Die Magnesia hat keinen Einfluſs auf diese Zersetzbarkeit.

48) Einfache wassserhaltige Manganoxydul-Silicate entstehen aus Manganoxydul-haltigem Augit; sie scheinen sich aber nicht aus Gewässern abzusetzen.

49) Bei der Umwandlung des Feldspaths in Kaolin scheiden sich kieselsaure Alkalien ab und es bilden sich kohlensaure Alkalien.

50) Bei der Auflösung der Kieselsäure in siedender Lauge von kohlensauren Alkalien bilden sich kieselsaure Alkalien und Kohlensäure scheidet sich aus.

51) Umgekehrt zersetzt Kohlensäure kieselsaure Alkalien.

52) In Gewässern können unter allen Umständen, neben alkalischen Carbonaten und Bicarbonaten, alkalische Silicate vorhanden sein.

53) Die gewöhnlichen Brunnenwasser sind die wahren Repräsentanten der Gewässer, welche von zersetzt werdenden Feldspathen abfliefsen.

Digitized by Google

54) Die Opale sind selten frei von Basen.

55) Der Mesolith entsteht aus dem Labrador durch Aufnahme von Wasser.

56) Aus einer wässrigen Lösung von kieselsaurem Natron schlägt eine Auflösung von Kalkbicarbonat eine Doppelverbindung aus neutralem kohlensauren Kalke und kieselsaurem Natron nieder.

57) Der Davyn ist eine solche Verbindung.

58) Kalkcarbonat und alkalische Silicate zersetzen sich weder auf nassem noch auf trocknem Wege.

59) Bei Zersetzung der Feldspathe sind grofse Quantitäten Alkalien ausgeschieden worden.

60) Diese Zersetzung fordert grofse Zeiträume.

61) Nur ein sehr geringer Theil Kali in sedimentären Gesteinen kann von organischen Ueberresten herrühren.

62) Die Alkalien, welche im Pflanzenreiche circuliren, sind nur ein kleiner Bruchtheil von denjenigen, welche durch Zersetzung der Feldspathe ausgeschieden worden.

63) Das Kali im Meerwasser ist gleichfalls nur ein kleiner Bruchtheil davon, und ein noch kleinerer das in den Kalisalzen im festen Zustande.

64) Die alkalischen Carbonate und Silicate, welche in das Meer kommen, zersetzen die darin befindlichen Erdsalze.

65) Die geringe Menge Kieselsäure im Meere scheint ausschliefslich an Magnesia gebunden zu sein.

66) Die alkalischen Silicate, nicht die Carbonate, werden zur Bildung secundärer Fossilien (Zeolithe) und zu Umwandlungen kaliarmer Fossilien in kalireiche (Cordierit u. s. w. in Pinit und Glimmer, Turmalin, Wernerit und Andalusit in Glimmer) verwendet.

67) Die Gewässer wandeln Feldspathe im Granit bis zu einer gewissen Tiefe in Kaolin um, in gröfseren Tiefen wandeln sie kaliarme Fossilien in kalireiche um.

68) Diese Umwandlungen sind stets mit Aufnahme von Wasser verknüpft.

69) Mechanisch zerkleinerte Fossilien in sedimentärem Gesteine, welche fähig sind zur Umwandlung in Glimmer, können auch in diesem Gesteine eine solche Umwandlung erleiden.

Digitized by Google

70) Das Natron, von zersetzten Feldspathen herrührend, finden wir in grofser Menge im Meere als Chlornatrium. Das Vorherrschen dieses Salzes im Meere ist eine Nothwendigkeit.

71) Natronsalze kommen im festen Zustande viel häufiger, als Kalisalze vor.

72) Natron wird aus primären Fossilien viel leichter, als Kali ausgeschieden.

73) In den Landpflanzen finden sich gröfsere Quantitäten Kali, als Natron, in den Meerpflanzen kehrt sich dieses Verhältnifs um.

74) In sedimentären Formationen kommen Kalisilicate in viel gröfserer Menge, als Natronsilicate vor.

75) In Quellen kommen Natronsalze viel häufiger und reichlicher, als Kalisalze vor.

76) Die Pflanzen haben eine gröfsere Neigung, Kali aufzunehmen, als Natron.

77) Das Natron in den Meerespflanzen rührt von zersetztem Kochsalze im Meere her.

78) Ein Theil der Alkalien in den Meerespflanzen geht nach deren Zerstörung unauflösliche Verbindungen ein.

79) Aus den vegetabilischen Ueberresten in den Stein- und Braunkohlen sind die Alkalien durch Gewässer fortgeführt worden.

80) Die unorganischen Bestandtheile der Meerespflanzen haben einen bedeutenden Einfluſs auf Bildung und Umänderung der sich im Meere ablagernden Schichten.

81) Im Pflanzen- und Thierreiche zusammen genommen scheinen die quantitativen Verhältnisse von Kali und Natron ziemlich nahe dieselben zu sein.

82) Es ist noch unbestimmt, ob Lithion gar nicht von den Pflanzen aufgenommen wird.

Digitized by Google

Kap. IX.

Sedimentäre Bildungen, welche aus Gewässern durch chemische Wirkungen, oder durch organische Thätigkeit theils unter unsern Augen entstehen, theils in der neuesten Zeit entstanden sind.

Absätze aus Quellen sind, so unbedeutend sie auch an sich sein mögen, von grofser Bedeutung für die Geologie; denn sie zeigen, was das Wasser aufzulösen und unter veränderten Umständen wieder abzusetzen vermag. Sie zeigen mehr, als die Analysen der Quellen; denn Bestandtheile, welche in so geringen Mengen vorhanden sind, dafs sie durch die Analyse nicht mehr nachgewiesen werden können, kommen in den Absätzen zum Vorschein. In einer Quelle z. B., welche kohlensaures Eisenoxydul in so geringen Quantitäten enthält, dafs es die empfindlichsten Reagentien nicht mehr wahrnehmen lassen, erkennt man es noch, wenn man nur mit einiger Aufmerksamkeit ihre offenen Abfluſs-Kanäle betrachtet. In diesen, worin ununterbrochen fort das Wasser abfliefst, mufs sich das Eisen zeigen; denn hier, wo das Oxydul der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt ist, mufs seine Gegenwart durch Absatz von Eisenoxydhydrat sichtbar werden.

Hätte Berzelius nicht die Sprudelsteine aus *Carlsbad's* Quellen untersucht, so würden wir vielleicht heute noch nicht Fluor, Phosphorsäure und Strontian, als Bestandtheile der Mineralquellen kennen. Ebenso verdanken wir Walchner's Untersuchung vieler Eisenocher-Absätze die Entdeckung von

Digitized by Google

Kupfer, Arsenik und Antimon (S. 659) in Quellen. Es ist nicht zu bezweifeln, dafs man noch manche Metalle darin finden wird, wenn immer mehr die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand gerichtet wird.

Welchen Erfolg solche Untersuchungen haben, und wie sorgfältige Analysen der Mineralwasser auch nach dieser Seite Ausbeute hin versprechen, zeigt das Wasser von *Saidschütz*. In demselben fand Berzelius*) eine Spur von Zinn- und Kupferoxyd, welches von ganz besonderer Bedeutung ist, da diese Quelle aus einem verwitterten plutonischen Gesteine entspringt, in dessen Olivinen, welche dem Wasser die Magnesia zu liefern scheinen, ebenfalls eine Spur jener beiden Metalloxyde enthalten ist.

Die Absätze lassen ferner auf die Umstände schliefsen, unter welchen sie erfolgt sind, und die sich auf Verdunstung oder Abkühlung des Wassers, auf Verflüchtigung von gasförmigen Bestandtheilen, meist Kohlensäure, oder auf höhere Oxydation fixer Bestandtheile zurückführen lassen. Je nachdem mehrere dieser Umstände zusammen wirken, je nach qualitativer und quantitativer Zusammensetzung des Quellwassers, können mehrere dieser Wirkungen gleichzeitig stattfinden und so verschiedenartige Absätze entstehen.

Absätze durch Verdunstung können nur erfolgen, wenn die ablaufenden Gewässer irgendwo zur Stagnation kommen, oder wenn sie an Spalten-Wänden heruntersickern, und während ihres Laufes verdunsten. Die Fläche, auf welcher sich die Gewässer in diesen Fällen ausbreiten, mufs aber so grofs sein, dafs die Verdunstung mehr Wasser fortführt, als der Zufluſs zuführt.

Es dürfte hier ein schicklicher Ort sein, die Resultate einiger meiner, vor 13 Jahren angestellten Versuche über die Löslichkeit mehrerer, gewöhnlich für unlöslich gehaltener Oxyde und Salze in reinem Wasser **) einzuschalten, obwohl wir aus den bisherigen Betrachtungen zur Genüge ersehen haben, dafs absolute Unlöslichkeit eine Eigenschaft ist, welche den im

*) Poggend. Annal. Bd. XLVIII. S. 150.

**) Journ. für pract. Chemie Bd. II. S. 73 ff.

Digitized by Google

Mineralreiche am meisten verbreiteten Substanzen, den Oxyden und Salzen, besonders den Silicaten, keineswegs zukommt.

Bei der Analyse eines, an kohlensaurem Natron und Kochsalz überaus reichen Mineralwassers (No. 1. S. 357) war eine grofse Menge destillirtes Wasser nöthig, um die durch Abdampfen erhaltenen Bestandtheile auszulaugen, und so, wie gewöhnlich, die in reinem Wasser löslichen Bestandtheile von den in Kohlensäure gelöst gewesenen zu sondern. Das was das Wasser von letzteren gleichfalls aufgenommen hatte, bestand aus:

Kieselsäure	0,53	Gran
Eisenoxyd mit Thonerde	0,475	„
Kohlensaure Kalkerde .	0,675	„
Kohlensaure Magnesia .	19,151	„
	20,831	„

Auffallend ist, dafs von der kohlensauren Magnesia 28 Mal so viel, wie von der kohlensauren Kalkerde, aufgelöst worden, während im ausgelaugten Rückstande letzere zur ersteren sich wie 5 : 8 verhielt. Die kohlensaure Magnesia ist daher in reinem Wasser bei weitem löslicher, als die kohlensaure Kalkerde. Diese sehr ungleiche Löslichkeit beider Carbonate erklärt, warum sich aus Gewässern, welche oft bedeutende Quantitäten kohlensaurer Magnesia, neben kohlensaurer Kalkerde enthalten, Absätze bilden, die in der Regel gröfstentheils aus kohlensaurer Kalkerde mit nur unbedeutenden Spuren von kohlensaurer Magnesia bestehen. Grofse Quantitäten des letzteren Carbonats werden daher durch die Quellen den Flüssen und dem Meere zugeführt.

Da reines Wasser so viel von jenen erdigen Bestandtheilen des Mineralwassers aufgelöst hatte, so veranlafste diefs, destillirtes Wasser, welches leicht bedeckt mehrere Wochen im Laboratorium gestanden hatte, auf ein Gemeng von Magnesia alba, kohlensauren Kalk, Eisenoxydhydrat und Kieselsäurehydrat zu giefsen, und das Ganze in einem verschlossenen Gefäfse mehrere Tage unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen. Dieses filtrirte Wasser wurde abgedampft und untersucht, und es ergaben sich folgende Bestandtheile in 10000 Th. Wassers:

Digitized by Google

Kieselsäure	0,0130
Eisenoxyd	0,0389
Kohlensaure Kalkerde . .	0,0908
Magnesia alba	2,4462
	2,5889

Das angewandte destillirte Wasser läfst sich vergleichen mit einem Regenwasser, welches beim Niederfallen aus der Atmosphäre wahrscheinlich eine noch gröfsere Menge Kohlensäure aufnimmt, als jenes aufgenommen hatte. Man sieht hieraus, wie die reinen Meteorwasser, beim Filtriren durch Erden und Gesteine gar nicht unbedeutende Quantitäten mineralischer Bestandtheile auflösen, und durch Austausch wieder absetzen können. Wenn man diefs gehörig würdigt, so wird es klar, welche Veränderungen die Meteorwasser in den Gesteinen hervorbringen können, wie sie Bestandtheile hier aufnehmen, dort durch Austausch wieder absetzen und so nach Millionen Jahren Wirkungen hervorbringen, die uns in Staunen versetzen, obgleich die Mittel, wodurch sie hervorgebracht wurden, so unbedeutend sind, dafs sie meist übersehen werden. Darin liegt das ganze Geheimnifs der Entstehung der Pseudomorphosen im Mineralreiche, wie wir im zweiten Bande sehen werden.

Im Nachstehenden ordnen wir die Absätze aus Gewässern theils nach der Temperatur der Quellen, theils nach den Hauptbestandtheilen, welche sie enthalten. Aus Quellen, deren Temperatur die der Luft bedeutend übersteigt, werden, wenn Verdunstung und Abkühlung Ausscheidung bewirken kann, Absätze leicht und schnell erfolgen. Aus Quellen, deren Temperatur, wenigstens zur Sommerzeit, niedriger, als die der Luft ist, kann Verdunstung nur nach einer langen Zeit Absätze bewirken.

Nur solche Sedimente werden wir aber betrachten, welche nachweisbar von Gewässern, die entweder noch fliefsen oder ehemals geflossen sind, herrühren; denn nur auf diese Weise gelingt es, aus der Aehnlichkeit solcher Sedimente mit anderen auf einen ähnlichen Ursprung dieser zu schliefsen.

Digitized by Google

Kieselsäure-Absätze aus heifsen Quellen.

Oben an steht der Kieseltuff vom *Geyser* in *Island*, der von Klaproth *), Kersten **) und Forchhammer ***) analysirt wurde.

	Klaproth	Kersten	Forchhammer
Kieselsäure . .	98,00	94,01	84,43
Thonerde . .	1,50	1,70	3,07
Eisenoxyd . .	0,50	Spur	1,91
Magnesia . .			1,06
Kalkerde . . .			0,70
Kali u. Natron .			0,92
Wasser . . .		4,10	7,88
		Chlor Spur	
	100,00	99,81	99,97

Forchhammer schreibt die bedeutende Abweichung seiner Analyse von der Kersten's einer Veränderlichkeit der zu verschiedenen Zeiten abgesetzten Sinterarten zu.

Der Absatz des Kieselsinters erfolgt durch Erkalten und durch Verdampfen des *Geyserwassers* zugleich. Aber auch blofs durch Erkalten scheidet sich ungefähr $\frac{1}{10}$ der Kieselsäure aus; denn das *Geyserwasser*, welches Forchhammer in einer versiegelten Flasche zugesandt erhalten hatte, war schwach unklar, und liefs jene Menge Kieselsäure auf dem Filtrum zurück †).

Die Analyse von 28 Unzen *Geyserwasser* lieferte folgende Bestandtheile ††):

*) Beitr. Bd. II. S. 109.

**) Schweigger's Journ. Bd. LXVI. S. 27.

***) Poggend. Annal. Bd. XXXV. S. 350.

†) Sollte diese Kieselsäure nicht etwas Natron-haltig gewesen sein? — Diefs ist mit gutem Grunde zu vermuthen.

††) Ebend. S. 347.

Digitized by Google

		in 10000 Th. Wassers.
Kieselsäure	5,506	4,090
Natron	1,767	1,315
Kochsalz	2,264	
Schwefelsaures Natron (Magnesia)	0,827	
Gyps	0,453	
	10,817	

Betrachtet man, mit Forchhammer, die Kieselsäure mit dem Natron zu einem Silicat aus 2 At. der ersteren und 1 At. der letztern verbunden: so bleibt ein Ueberschufs an Kieselsäure. Es können daher auch die übrigen Basen, von denen er freilich im Wasser nur eine Spur Magnesia gefunden hatte, als Silicate vorhanden sein.

Der Umstand, dafs sich im Absatze aus dem *Geyserwasser* eine viel gröfsere Menge Kieselsäure, im Verhältnisse zu den Basen, vorfindet, als im Wasser selbst, ist dem Verhalten einer heifsen Auflösung der Kieselsäure im kohlensauren Alkali, woraus sich beim Erkalten gleichfalls ein überkieselsaures Alkali abscheidet, analog (S. 822). Beim Erkalten des *Geyserwassers* findet eine Theilung zwischen den Bestandtheilen des alkalischen Silicats statt: viel Kieselsäure mit wenig Natron fällt nieder, wenig Kieselsäure mit viel Natron bleibt aufgelöst und wird vom Wasser fortgeführt.

Der schwache Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher sich beim Oeffnen der Flasche mit *Geyserwasser* zeigte, rührt ohne Zweifel von der Gegenwart schwefelsaurer Salze her, wobei freilich auch Spuren von organischer Materie vorausgesetzt werden, die übrigens nie in einem Wasser, es mag von der Atmosphäre oder vom Meere abstammen, fehlen. Die hohe Temperatur des *Geyserwassers* mufs die theilweise Zersetzung der schwefelsauren Salze begünstigen.

Forchhammer's Vermuthung, dafs in dem Heerde des *Geysers* eine ununterbrochene Bildung von Kaolin auf Kosten von Natron- und Magnesia-Feldspath, der in Trappgebirgen so häufig ist, stattfinde (S. 829), stellt den Procefs gewifs von der rechten Seite dar. Auch in dem Wasser von *Laugarnefs* in *Island*, welches sehr viel schwächer, als das *Geyserwasser*

Digitized by Google

ist, fand er kieselsaures Natron; allein die viel geringere Menge macht hier eine Berechnung unmöglich.

Reich an Kieselsäure-Absätzen aus heissen Quellen ist die azorische Insel *St. Miguel*. Hierher gehört der Michaelit von dorther, der sich mit Kieselsinter findet und, nach Webster, aus 83,65 Kieselsäure und 16,35 Wasser besteht. Hochstetter *) untersuchte ein Fossil von der Insel *Terceira*, welches ohne Zweifel ein Absatz aus heifsen Quellen ist, und aus 77,05 Kieselsäure und 1,07 Eisenoxyd, mit 22,2 eingesprengtem Schwefel besteht. Da am Fundorte dieses Fossils Schwefelwasserstoff-haltige Wasserdämpfe ausströmen, so ist nicht zu bezweifeln, dafs der darin eingesprengte Schwefel von diesen Dämpfen herrührt.

Im Innern von *Neu-Seeland* fanden Dieffenbach und Hooker viele heifse Quellen, welche Chalcedon-ähnliche Absätze, bilden **). Auch längst des *Delta* von *Waikato* setzen, nach dem Ersteren ***), heifse Quellen, welche an den Gebirgsabhängen entspringen, einen Kieselsinter ab, der 75 Proc. Kieselsäure enthält. In der Nähe von *Cape-Maria* befindet sich auch eine kalte silicifirende Quelle.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs alle diese Kieselsäure-Absätze, bei genauer Untersuchung, die Gegenwart von geringen Quantitäten Basen zeigen werden.

Kieselsäure-Absätze aus kalten Quellen.

Absätze von Kieselsäure, welche nur geringe Mengen von Basen enthalten, wie wir sie, nach den eben angeführten Beispielen, am Abflusse mancher heifsen Quellen finden, scheinen kalte Quellen nicht zu liefern. Die Ursache liegt wohl in den geringen Quantitäten Kieselsäure in kalten Quellen, weshalb erst, nach gänzlicher Verdunstung des Wassers, ihre Abscheidung erfolgen kann. Verdunstung und Abkühlung, welche die, in heifsen Quellen ohnehin häufig in gröfserer Menge vorkommende Kieselsäure abscheidet, kann bei den

*) Journ. für pract. Chemie. Bd. XXV. S. 376.

**) L'Institut 1845. No. 593.

***) Ebend. 1845. No. 617.

Digitized by Google

kalten ebenso wenig, als Verflüchtigung der Kohlensäure wirken, da dieses sonst so kräftige Auflösungsmittel auf jene Säure nicht auflösend wirkt.

Absätze mit ziemlich reichem Gehalte an Kieselsäure, aber in Verbindung mit gröfseren Mengen von Basen, als die Absätze aus heifsen Quellen zeigen, bilden indefs manche kalte Quellen.

Ein Absatz aus einer Mineralquelle auf der Insel *Flores*, der westlichsten der *Azoren*, welche zwischen basaltischen und trachytischen Gesteinen hervorkommt, fand sich in gröfserer Menge und in dickern Schichten erst in einiger Entfernung von dem Orte ihres Hervorkommens. Der Geschmack des Wassers deutete auf einen ziemlich starken Kohlensäure- und Eisengehalt. Die gesammelten Proben waren ziemlich zusammenhängend, jedoch zwischen den Fingern zu Pulver zerreiblich; sie glichen fast ganz dem Klebschiefer und klebten auch stark an der Zunge.

In verdünnter Salzsäure lösten sich von diesem Absatze nur 13 Proc. Eisenoxyd mit wenig Kalk und Thonerde auf; der unlösliche Antheil bestand aus:

		Sauerstoff-Antheile.	
Kieselsäure . .	67,6	35	
Eisenoxyd . .	21,0	6,4	11,4
Thonerde . . .	10,2	4,7	
Kalkerde . . .	1,0	0,3	
	99,8		

Der Sauerstoff der Kieselsäure ist sehr nahe das Dreifache von dem der Basen, so dafs man geneigt sein möchte, den unlöslichen Antheil des Quellen-Absatzes für ein wirkliches Silicat (ein neutrales) zu halten *).

*) Hochstetter im Journ. für pract. Chemie. Bd. XXV. S. 375. Es ist zu bedauren, dafs die Temperatur dieser Quelle nicht angegeben worden; denn man kann, wie die bisherigen Betrachtungen gezeigt haben, auf die Bildungsweise eines Quellen-Absatzes nur dann schliefsen, wenn man weifs, ob das Wasser nach seinem Ausflusse eine mehr oder weniger bedeutende Abkühlung erleidet oder nicht. Indefs ist zu vermuthen, dafs jene Quelle,

Digitized by Google

Dieser Absatz ist, wegen der bedeutenden Menge von Kieselsäure, und auch defshalb, weil er die Löslichkeit eines Doppelsilicats aus Thonerde und Eisenoxyd (oder vielleicht ursprünglich Eisenoxydul) im Wasser zeigt, merkwürdig. Der Kieselsäure-Gehalt kommt ziemlich nahe mit dem des Klebschiefers überein; in den übrigen Bestandtheilen weicht aber der Absatz von diesem bedeutend ab.

Absatz aus Grubenwassern in der Grube *Himmelfahrt* bei *Freiberg*, welcher durch das Tropfen der Kunstsätze auf den benachbarten Gneifs entsteht, und daselbst 2—4 Linien dicke und kaum durch den Hammer trennbare Krusten bildet. Nach Kersten *) besteht er aus:

Kieselsäure	18,98
Eisenoxyd	22,90
Manganoxyd	25,01
Wasser	33
	99,89

Er betrachtet ihn als ein wasserhaltiges Subsilicat aus Eisen- und Manganoxyd.

Hier haben wir ein Beispiel, wie durch völlige Verdunstung eines gewöhnlichen, gewifs nur sehr wenig Kieselsäure in Auflösung haltenden Wassers kieselige Bildungen entstehen. Es giebt einen Wink, dafs dasselbe entstehen müsse, wenn ein solches Wasser an den Wänden einer Spalte im Gebirge so langsam herabfliefst, dafs während dieses Herabfliefsens alles Wasser verdunstet.

Wir haben so eben auf einen Vorgang gedeutet, dem wir ohne allen Zweifel die so überaus häufigen Quarzgänge und Quarzadern im Gebirgsgesteine verdanken, wie wir schon früher gezeigt haben **). Von der Natur solcher Gewässer hängt es ab, ob sich reine, oder eisen- und manganhaltige

---

wenn auch eine Therme, doch keine merklich hohe Temperatur habe, weil Hochstetter gleich darauf von den heifsen Quellen der *azorischen* Inseln spricht, und Geschmack und Kohlensäuregehalt mehr auf kaltes als warmes Quellwasser schliefsen lassen.

*) Journ. für pract. Chem. Bd. XXII. S. 1.

**) Neue Jahrb. für Mineral. u. s. w. Jahrg. 1844. S. 257.

Digitized by Google

Quergänge bilden. In der Regel die obern Tagwasser, durch das Gebirgsterrain filtrirend, daraus, wegen geringer Kohlensäurespannung, nur wenig Eisen- und Mangansalz aufnehmen: so ist klar, wie gerade solche Gewässer die vulkanischen Eruptionen und die wesentlichsten Bergkrystalle bilden, und wie bei diesen Bildungen am wenigsten an Kalksinter- und Eisen-reiche Mineralquellen zu denken ist. Die unmittelbaren kieselsäure Bildungen (Chalcedon, Hyazinthe, Amethyst, Bergkrystall u. s. w.) in den Druckräumen der Buchsteine, zeigen ganz dieselben Verhältnisse. Auch sie sind nicht durch Eisensalze angenommen worden, sondern durch gewöhnliche reine Quellen entstanden. Jedes Quellwasser kann solche Bildungen hervorrufen, wenn es nur Jahrtausende lang in Druckräumen fließt, und diese hinreichen Spielraum werden um so reicher sein, je reiner das Wasser ist. Dasjenige Wasser, welches fast nur Kieselsäure enthält, wird die reinsten und schönsten Bergkrystalle geben.

Absätze aus heißen Quellen, die größtentheils aus kohlensaurem Kalke, oder auch aus diesem und aus Eisenoxydhydrat bestehen.

Absätze aus der Orb, St. warmen Säuerlinge bei Kreuznach (S. 135).

Diese überaus ergiebige Quelle bildet in ihrem 1000 Fuß langen offenen Abflußkanale, welcher sie in die Nahe führt, einen bedeutenden Absatz aus kohlensaurem Kalke und Eisenoxydhydrat. An Stellen, wo die Quelle kleine Cascaden bildet, und der Luft vielfache Berührungsflächen darbietet, welche die Verflüchtigung der Kohlensäure und die Oxydation des Eisenoxyduls begünstigen, hatte der Absatz eine Höhe von fast 3 Fuß, und doch war, als ich dort untersuchte, derselbe an Quantität in der Zeit seines vorhandenen, nicht sehr bedeutend. Der Absatz bildet nach oder weniger scheerenförmig, kugelige und traubenförmige Massen, welche die größte Aehnlichkeit mit Strontian Glaskopf haben, und entstehen

Digitized by Google

zeigen, dafs dieser auf dieselbe Weise, wie jener entstanden ist.

Die wesentlichen Bestandtheile dieses Absatzes sind Eisenoxydhydrat und kohlensaurer Kalk, jedoch in sehr ungleichen Verhältnissen. Die Absätze im Abflufscanale, nächst dem Bohrloche, enthalten die gröfste Menge Eisenoxydhydrat und die Absätze nächst der *Werra* die geringste. Daher haben jene eine dunklere, diese eine hellere ocherbraune Farbe Nach einer vorläufigen Analyse enthalten:

	Eisenoxyd-hydrat.	Kohlensauren Kalk.
die ersten Absätze .	19,36 Proc.	70,5 Proc.
die letzten „ .	3,16 „	—

Wäre dieser Kanal noch länger, so würde zuletzt fast reiner kohlensaurer Kalk abgesetzt werden. Es kann sich daher aus Gewässern, welche Carbonate von Kalk und Eisenoxydul in gemeinschaftlicher Auflösung enthalten, wenn sie einen langen Lauf in Berührung mit der Luft haben, zuletzt ein sehr reiner kohlensaurer Kalk absetzen. Diese Verhältnisse sind klar; denn der Absatz des Eisens erfolgt durch eine doppelte Wirkung: durch Verflüchtigung der Kohlensäure und durch gleichzeitige höhere Oxydation des Eisenoxyduls. Der Absatz des kohlensauren Kalkes hingegen erfolgt blofs durch Verflüchtigung der halbgebundenen Kohlensäure.

Hätte jene Soole einen etwa doppelt so langen Lauf, als dermalen, und dränge sie hierauf in Spalten eines Gebirgsgesteins: so würde sich in denselben ein kohlensaurer Kalk absetzen, der nur noch Spuren von Eisen, sei es als Eisenoxydhydrat oder als Eisenoxydulcarbonat enthielte. Der Ursprung der Kalkspath-Gänge auf diese Weise ist um so mehr zu begreifen, als selbst der reinste und weifseste Kalkspath immer noch Spuren von Eisen enthält, wie sich ergiebt, wenn solcher Kalkspath gebrannt wird. Ich habe wenigstens noch keinen gefunden, der sich völlig weifs brannte: stets nahm er eine mehr oder weniger gelbliche Färbung an.

Wir begreifen endlich, wie durch Zersetzung Kalk- und Eisenoxydul-haltiger Silicate, wie z. B. des Augits oder der Hornblende krystallinischer Gesteine, durch Gewässer ein sehr

Digitized by Google

reiner Kalkspath als Absatz gebildet werden könne, wenn diese Gewässer einen langen Lauf in Berührung mit der Luft nehmen, und auf demselben Gelegenheit bekommen, das aufgenommene kohlensaure Eisenoxydul abzusetzen. Auf diese Weise kann sich ein Lager von Kalk-haltigem Brauneisenstein bilden, und dieselben Gewässer, welche diesen abgesetzt haben, setzen später, sei es lager- oder gangförmig, reinen kohlensauren Kalk ab. Von der Temperatur solcher Gewässer hängt es ab, ob sich gleichzeitig mit dem Eisenoxydhydrat mehr oder weniger kohlensaurer Kalk absetzt; denn je höher sie ist, desto mehr verflüchtigt sich, bei Berührung der Gewässer mit der Luft und bei mehr oder weniger schneller Abkühlung, die halbgebundene Kohlensäure des Kalkbicarbonats. Ist ihre Temperatur gleich der der Luft, oder noch niedriger, als dieselbe, so setzt sich auf den ersten Strekken des Wasserlaufes fast gar kein kohlensaurer Kalk, sondern blofs Eisenoxydhydrat ab, wie diefs die unten erwähnten Ocher-Absätze aus kalten Quellen zeigen. Unter den letzteren Umständen können sich daher aus denselben Gewässern Lager oder Gänge mit Brauneisenstein erfüllt und später Lager oder Gänge von reinem kohlensauren Kalke absetzen. Höhere oder niedrigere Temperatur der Gewässer, schnellere oder langsamere Abkühlung, grösere oder geringere Wasser-Ergiebigkeit, grösserer oder geringerer Gehalt derselben an Kalk- und Eisenoxydul-Bicarbonat können daher die mannichfaltigsten, mehr oder weniger reinen, oder gemengten Absätze dieser beiden Substanzen bewirken.

Die Soole von *Neusalzwerk* enthält, nach meiner Analyse, in 10000 Th. Wassers folgende Carbonate:

Kohlensaure Kalkerde	8,686
„ „ Magnesia . . .	5,021
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,668
„ „ Manganoxydul .	0,014

Da in der Minute 60 Cubikfufs Soole abfliefsen, so werden damit

	in der Minute	folglich jährlich
kohlensaure Kalkerde .	3,44 Pfd.	1807883 Pfd.
kohlensaures Eisenoxydul	0,26 „	139036 „

Digitized by Google

zu Tage gebracht. Reducirt man diese Gewichte auf das Volumen und berechnet man das kohlensaure Eisenoxydul als Eisenoxydhydrat, in welcher Form es sich absetzt: so erhält man

	jährlich	
kohlensaure Kalkerde .	10145	Cubikfuſs
Eisenoxydhydrat . . .	462	„ „

Nehmen wir für die durchschnittliche Breite des Abfluſskanals der Soole 1 Fuſs, so ergiebt sich, daſs sich in seiner Länge von 2940 Fuſs in einem einzigen Jahre ein Lager kohlensaurer Kalkerde von 3,45 Fuſs und ein Brauneisenstein-Lager von 0,16 Fuſs Mächtigkeit bilden könne, wenn in diesem Canale die ganze Menge der kohlensauren Kalkerde und des kohlensauren Eisenoxyduls, welche das Wasser aufgelöst enthält, zum Absatze kommt.

Man sieht, daſs die oben bemerkte Mächtigkeit des Absatzes von 3 Fuſs an manchen Stellen, welche für einen Zeitraum von 5 Jahren als sehr bedeutend erscheinen könnte, weit unter dem berechneten Resultate von 18 Fuſs bleibt. Wir dürfen aber nicht vergessen, daſs nur das Eisenoxydhydrat gröſsten Theils, die kohlensaure Kalkerde hingegen geringeren Theils in jenem Canale zum Absatze kommt. Der *Werra* werden demnach bei weitem gröſsere Quantitäten kohlensaurer Kalkerde zugeführt, als die Soole in ihrem Abfluſscanale absetzt. Dränge daher diese Soole in Spalten eines Gebirgsgesteines, statt in die *Werra* zu flieſsen, so würde erst in diesen der gröſste Absatz an kohlensaurer Kalkerde erfolgen.

Wo solche Quantitäten mineralischer Substanzen zu Tage gefördert werden, da ist Material genug zur Bildung der mächtigsten Kalkspath- und Brauneisenstein-Gänge und Lager vorhanden, wenn hunderttausende von Jahren solche Gewässer flieſsen und Absätze bilden.

Bedeutende Absätze aus Salzsoolen, welche seit undenklichen Zeiten im Gebrauche stehen, sind nicht selten. So ist, um nur ein Beispiel anzuführen, der 26 Fuſs tiefe Salzbrunnen, welcher die 15° warme Soole für die Saline von *Salz-*

Digitized by Google

kotten liefert, ringsumher von einem Hügel aus eisenhaltigem Kalksinter umgeben, den die Soole ohne Zweifel in früheren Zeiten, ehe sie noch benutzt wurde, abgesetzt hat. Denselben Sinter setzt sie noch jetzt auf den Gradirwerken ab. Aus der Mächtigkeit dieses Hügels kann man schliefsen auf das hohe Alter dieses Soolenlaufes, und dafs die Soole nicht erst durch Bohren erschürft worden ist.

So wie bei *Neusalzwerk* die Kunst eine Communication zwischen grofser Tiefe und der Erdoberfläche hervorgerufen: so hat es zu *Carlsbad* und an anderen Orten die Natur gethan. Ohne Zweifel sind in früheren Zeiten solche Quellen an vielen Stellen aufgestiegen, wo wir sie jetzt nicht mehr, dagegen ihre hinterlassenen Spuren in bedeutenden Lagern von kohlensaurer Kalkerde und von Brauneisenstein finden.

Solche Lager oder Gangausfüllungen könnte man, mit den Ultraplutonisten, eruptive Massen nennen, da sie, wenn sie durch aufsteigende Quellen zu Tage gefördert worden, wirklich von unten nach oben gekommen sind. Man könnte sogar dem Centralfeuer einen Antheil daran zuschreiben, da je gröfser die Tiefe, aus welcher aufsteigende Quellen solche Massen heraufbrachten, desto höher ihre Temperatur war. Die Hauptsache, das Aufsteigen der Gangmassen im feuerflüssigen Zustande, fehlt aber.

Wenn übrigens die Menge der durch die Gewässer zu Tage geförderten kohlensauren Kalkerde nicht auffallen kann, da jenes Bohrloch im Muschelkalke steht: so zeigt doch der bedeutende Absatz von Brauneisenstein, welche Quantitäten von Eisenoxydulsilicaten sedimentäres Gestein einschliefst; denn diese Silicate sind es allein, die dem kohlensauren Wasser Eisenoxydul liefern. In dem grünen Keupermergel aus der Nähe des Bohrloches von *Neusalzwerk* fand ich auch sehr viel Eisenoxydulsilicat.

Es ist leicht zu begreifen, wie nur in seltenen Fällen die Bedingungen vorhanden sein können, dafs solche aufsteigende Quellen Gangmassen bilden. Dafs es im Quellen-Canale selbst nicht möglich ist, wurde schon früher (S. 608) bemerkt; aber auch dann kann es nicht geschehen, wenn der Ausfluſs aufsteigender Quellen in Thälern, im Niveau der Flüsse und Bäche sich befindet; denn in diesem Falle sind die Spal-

Digitized by Google

ten und Klüfte mit Grundwasser erfüllt und die Gewässer können nicht eindringen.

In den Perioden, in denen die Spalten mit Gangmassen erfüllt wurden, konnte dieſs durch Absätze aus solchen aufsteigenden Quellen nur dann geschehen, wenn der Ausfluſs derselben an Stellen war, die mehr oder weniger über dem Niveau benachbarter Flüsse oder Bäche lagen. Unter solchen Umständen können offene, nicht mit Wasser erfüllte Spalten, gedacht werden, welche die ausfliefsenden Gewässer der aufsteigenden Quellen aufnahmen. An den Wänden dieser Spalten flossen die Gewässer herab und vereinigten sich mit den Grundwassern. Es konnten sich daher nur bis zu diesem Stande der Grundwasser Absätze bilden.

Der Ausfluſs der Bohrlochs-Soole zu *Neusalzwerk* liegt 88 Fuſs über der *Werra*. Zögen sich in der Nähe desselben offene Spalten in dem Gebirgsgesteine hinab, so könnten jetzt noch Kalkspath- und Brauneisenstein-Gänge bis zu einer Tiefe von 88 Fuſs entstehen, wenn in diese Spalten ein Theil der abfliefsenden Soolwasser dränge.

Die sogenannten Sprudelsteine aus *Carlsbad's* heifsen Quellen verbreiten über die in Rede stehenden Absätze vieles Licht, theils weil diese Sedimente eine groſsartige Erscheinung sind, theils weil Berzelius's Analysen zeigen, wie ihre Zusammensetzung unter verschiedenen Umständen sehr verschieden ausfällt.

Die dortigen heifsen Quellen kommen bekanntlich aus Oeffnungen eines Kalksteins, der vom Wasser selbst gebildet ist; denn überall, wohin es fliefst, setzt es, nach Maafsgabe, als das Kohlensäuregas daraus entweicht, Sinter von fester und krystallinischer Textur ab *).

*) Einige historische Nachrichten, wie sie Berzelius (Gilbert's Annal. Bd. LXXIV. S. 123) giebt, zeigen das Groſsartige dieser Absätze. In den Jahren 1713 und 1727 wurde die Kalkrinde, aus welcher die heifsen Quellen kommen, vom nachdrängenden Wasser zersprengt, und jene ergossen sich unmittelbar in den *Tepelfluſs*. Um die Ursache dieser Veränderung zu erforschen, und mit gröfserer Sicherheit ähnliche Ausbrüche zu verhindern, durchbrach man damals diesen Kalkstein. Kaum war man durch die äufserste Rinde hindurch, so drang das heifse Wasser mit Ge-

Digitized by Google

Es wurde schon (S. 495) angeführt, wie sich Berzelius durch Versuche überzeugte, dafs die im Kohlensäuregas aufgelösten Stoffe (kohlensaurer Kalk, kohlensaurer Strontian, kohlensaures Eisenoxydul, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Thonerde, Fluorcalcium) herauskrystallisiren, wenn die Kohlensäure entweicht, abgesehen von der Verminderung der

---

walt hervor, und man nahm nun mehrere gröfsere und kleinere mit demselben angefüllte Höhlungen wahr, welchen eine andere Kalkrinde zur Unterlage diente. Man durchbrach auch diese und fand unter ihr wieder ähnliche Höhlungen, aus welchen das Wasser mit noch gröfserer Kraft hervorkam, und deren Sohle aus einer dritten Kalkrinde bestand. Als man auch diese durchbrochen hatte, entdeckte man einen grofsen Wasserbehälter, den sogenannten Sprudelkessel. Die Kalkrinden hatten zusammen 1 bis 2 Ellen Mächtigkeit, und bestanden aus einem theils alabasterweissen, theils braun-randigen Steine, aus dem sogenannten Sprudelsteine. In dem Kessel kochte das Wasser mit heftigem Brausen, und es stiegen aus demselben die Wasserdämpfe in solcher Menge und Hitze hervor, dafs man verhindert wurde, die Ausdehnung des Behälters genau kennen zu lernen. Er war, von der äufseren Oberfläche des Kalksteins an gerechnet, nach der ungleichen Senkung des Bodens, 3 bis 4 Ellen tief, und in einer der Seitenrichtungen liefs sich mit zusammen gebundenen Stangen von 30 Lachter Länge, die Grenze desselben nicht erreichen. Von der sehr bedeutenden Gröfse des Sprudelkessels zeugt auch der Umstand, dafs man im gröfsten Theile der kleinen Stadt *Carlsbad*, wenn man hinreichend tief gräbt, auf die Sprudelschale kommt, und dafs, wo man auch diese durchbricht, warmes Wasser mit Heftigkeit hervorquillt. An mehreren Stellen steigt durch Ritzen dieser Schale Kohlensäuregas in solcher Menge hervor, dafs die Keller der Häuser davon erfüllt werden, und im *Tepelflufs*, welcher eine lange Strecke unmittelbar über diese Schale hinfliefst, sieht man, besonders in der Gegend des Sprudels, beständig Kohlensäuregas in Blasen durch das Wasser aufsteigen. Man verschlofs damals die gemachte Oeffnung durch Mauerung; ihre Fugen wurden bald mit Sprudelstein übersintert, und sie hält noch jetzt das Wasser in dem Kessel zurück, und zwingt es, in die gewöhnlichen Kanäle heraufzusteigen und aus deren Mündungen auszufliefsen. Diese Mündungen verengen sich indefs nach und nach durch den Sprudelstein, der sich auch in ihnen absetzt, und zwar so stark, dafs sie in jedem Jahre 4 Mal ausgebohrt werden müssen, damit dieser Kalksinter sie nicht verschliefse.

Digitized by Google

Flüssigkeit, dafs aber die Magnesia und die Kieselsäure nicht früher, als bei der Abdunstung des Wassers sich absetzen. Diefs zeigt schon, welche Bestandtheile die Absätze enthalten müssen.

Der Sprudelstein, bekanntlich ein faseriger, krystallinischer Kalkstein, ist theils weifs, theils braun, theils abwechselnd mit weifsen und braunen Lagen. Der braune enthält eine bedeutend gröfsere Menge Eisenoxyd, als der weifse, welcher zuweilen ganz frei davon ist. Diese Ungleichheit setzt voraus, dafs entweder eine Verschiedenheit im Eisengehalte des Wassers stattfindet, oder dafs zuweilen die atmosphärische Luft einen gröfseren und freieren Zutritt, als zu anderen Zeiten hat, und dann eine gröfsere Menge Eisenoxydul sich mit Sauerstoff sättigt.

Die Analyse verschiedener Sprudelsteine von Berzelius liefert folgende Resultate:

	Brauner faseriger, sehr fester Sprudelstein, wie er zu Zierrathen geschliffen wird.	Sprudelstein, wie er sich an die Zinnkessel der Siede-Anstalt absetzt.
Kohlensaurer Kalk	97,00	96,47
„ „ Strontian	0,32	0,30
Phosphorsaurer Kalk		0,06
Phosphorsaure Thonerde	0,59	0,10
Eisenoxyd		0,43
Fluorcalcium	0,69	0,99
Wasser	1,40	1,59
Schwache Spur von		Mangan
	100,00	99,94

Ein dritter Sprudelstein, weifs, im Bruche theils körnig, theils zart faserig, enthielt eine geringe Menge von Fluorkieselkalium *).

*) Unseres Wissens das einzige Beispiel des Vorkommens eines solchen Fluorürs in einem Mineralwasser, oder wenigstens in einem Absatze aus demselben.

Digitized by Google

Eine eigene Art Sprudelstein bildet sich um eine Oeffnung in der Sprudelschale, wo das hervorsprudelnde Wasser beständig niederfällt und der Oxydation und Verdunstung gleichzeitig ausgesetzt ist. Ungeachtet dieser Sprudelstein auf dem Bruche rothbraun war, enthielt er doch eine bedeutende Menge Eisenoxydul. Er bestand aus:

Kohlensaurem Kalke	43,20
Basisch phosphorsaurem Eisenoxyd	1,77
Eisenoxyd	19,35
Kohlensaurem Eisenoxydul . . .	12,13
Phosphorsaurer Thonerde . . .	0,60
Kieselsäure	3,95
Wasser	9,00
	100,00 *).

Berzelius untersuchte noch den Absatz aus dem *Carlsbader* Wasser, wenn es in verschlossenen Flaschen verwahrt wird. Er besteht aus Eisenoxyd-Silicat, basisch-phosphorsaurem Eisenoxyde und aus basisch-phosphorsaurer Thonerde, die mit einem organischen Stoffe vereinigt ist, welcher, so lange die Luft noch nicht darauf eingewirkt hat, farblos ist, aber durch ihre Einwirkung sich färbt und schwarz wird.

Dieser Absatz scheint blofs die Folge der Abkühlung des Wassers zu sein, obgleich nicht zu bezweifeln ist, dafs die höhere Oxydation des Eisens von atmosphärischer Luft, womit die Flasche beim Füllen mit Wasser erfüllt war, und welche durch Austausch mit Kohlensäure demselben sich beigemischt hatte, herrührte.

Vergleichen wir diese Absätze mit anderen aus heifsen Quellen.

Der Absatz aus dem 36° R. warmen *Cäsars-Bade* zu *Mont-Dore* in der *Auvergne* besteht, nach Berthier**) aus:

*) Hier ist ein Druckfehler, der die Summe um 10 Proc. vermindert. Einer der Bestandtheile, vielleicht der kohlensaure Kalk, ist um 10 Proc. zu niedrig angesetzt.

**) Annal. de chim. et de phys. T. XIX. p. 30.

Digitized by Google

Eisenoxyd	61,5
Kieselsäure . . .	11,6
Kohlensaurem Kalke	2,5
Wasser	24,4
	100,0

Berzelius *) fand aber, dafs er aus einem Gemenge von Eisenoxydhydrat mit Eisenoxyd-Silicat und mit basisch-phosphorsaurem Eisenoxyd, beide mit Wasser verbunden, bestehe.

Der Kalktuff aus dem Wasser der warmen Quelle von *St. Allyre* bei *Clermont* in der *Auvergne* **), besteht, nach Berzelius ***), aus kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurer Magnesia, aus Phosphaten von Kalkerde, Magnesia und Manganoxydul, zusammen 0,52 Proc. und aus 6,8 Proc. gallertartiger Kieselsäure.

Die Kieselsäure gelatinirte während des Abdampfens der salzsauren Auflösung des Kalktuffs. Es ist nicht zu bezweifeln, dafs sie als Silicat, zum Theil mit Magnesia, zum Theil mit Kalk verbunden vorhanden war. Kohlensaure Magnesia war daher wohl gar nicht gegenwärtig und die Menge des kohlensauren Kalkes geringer, als sie angegeben worden. Durch directe Bestimmung der Kohlensäure dieses Kalktuffs hätte sich leicht die Menge des Kalks bestimmen lassen, welche, nebst der Magnesia, mit Kieselsäure verbunden war.

---

*) Gilbert's Annal. Bd. LXXIV. S. 298.

**) Die Bildung dieses Kalktuffs ist von interessanten Verhältnissen begleitet. Der Ablauf der Quelle hatte sich sonst mit einem Kalktuff umgeben, der endlich zu einer ungeheuern Steinmauer heranwuchs, auf deren Rücken das Wasser sich ausbreitete und fortfloss. Sie erhielt den Namen *Pont natif de St. Allyre*, weil sie, immer anwachsend, an den Rand eines Baches kam, dessen Wasser den Absatz des Kalktuffs in seinem Bette verhinderte, aber die Veranlassung gab, dafs er nach und nach über denselben hinübersetzte und auf der anderen Seite des Baches weiter fortrückte. Man hat hier eine gröfsere Oeffnung für das Frühlingswasser des Baches ausgesprengt, und die Mauer hat hier, auf 4 Fufs und mehr Breite, die Höhe von mehreren Fufs.

***) Ebend. S. 299.

Digitized by Google

Der Badesinter aus den warmen Quellen von *Ems*, und zwar aus einem Canale, welcher das Wasser des Kesselbrunnens und eine andere nur zum Baden gebrauchte Quelle in die Abkühlungs-Behälter leitet, und eine Fufs lange, 4 Zoll dicke, krummschalig abgesonderte Masse, von faseriger Textur, und gelbweifser und gelbbrauner Farbe bildet, besteht, nach L. Gmelin *), nach Abzug geringer Mengen von Natronsalzen und zufälliger Bestandtheile, aus:

Kohlensaurem Kalke	92,16
Kohlensaurer Magnesia . . .	6,18
Koklensaurem Strontian . . .	0,08
Fluorcalcium	Spur
Phosphorsaurer Thonerde . .	0,04
Eisenoxyd	1,80
Manganoxyd	0,26
	100,52

Unter den vielen heifsen Quellen *Italien's*, welche Kalksinter absetzen (inkrustirende Quellen) verdienen besonders hervorgehoben zu werden die von *San Filippo* am *Monte Amiata* in *Toscana*. Dort haben die Quellen einen ganzen Hügel von schneeweifsem reinen Kalksinter gebildet, und man benutzt das in reichem Maafse herabströmende Wasser, um dadurch in wenigen Tagen ganze Basreliefs abzuformen. Berühmt ist in dieser Beziehung auch die so kalkreiche warme Schwefelquelle der Solfatara bei *Tivoli* **).

*) Poggend. Annal. XXXVII. S. 203.

**) Hoffmann's physikal. Geogr. Bd. I. S. 482. Die Schilderung, welche Feuillée von der versteinernden Kraft einer sehr heifsen Quelle in *Peru*, etwa 70 Stunden von *Lima* macht, ist gewifs übertrieben. Hist. des trembl. de terre etc. T. II. p. 267. Es soll das Ansehen haben, als verwandle sich das Wasser bei seinem Abflusse ganz in Stein, und Formen von Quadern, welche man in denselben legt, sollen in kurzer Zeit mit brauchbaren Bausteinen erfüllt sein. Selbst die Bildhauer sollen ihre Werke diesem Wasser als hohle Formen vorlegen, und so ganze Statuen erhalten, welche später nur abgeschliffen und polirt zu werden brauchen. Ein grofser Theil der Heiligenbilder und der schönsten Gefäfse in den Kirchen von *Lima* soll auf diese Weise verfertigt sein.

Digitized by Google

In der *Berberei* bei *Mjer-Ammar*, zwischen *Bona* und *Constantine*, sprudeln sehr viele heifse Wasser hervor, welche durch allmähligen Absatz von schneeweifsem Kalksinter mehrere kegelförmige Hügel gebildet haben. Die meisten dieser Kegel sind nur 5—6 Fufs, einige aber 15 bis 18 Fufs hoch. Auch gröfsere, unförmliche Massen haben sich auf diese Weise gebildet, und so entspringt dermalen die Hauptquelle aus einer Masse Kalksinters, die 40 Fufs über dem Bach, in welchen das Wasser abfliefst, erhaben ist. Die Höhe der Kegels scheint von der Kraft abzuhängen, womit das Wasser hervorsprudelt. Sprang es z. B. 12 Fufs empor, so konnte es auch nur einen Kegel von dieser Höhe bilden, und nachdem derselbe fertig war, mufste es aufhören, aufzusteigen. Es suchte sich dann seitwärts einen Ausweg und hinterliefs oben eine Vertiefung. Solcher Vertiefungen findet man mehrere, die sich im Laufe von Jahrhunderten mit Dammerde erfüllt haben, und dadurch der Sitz einer üppigen Vegetation geworden sind *).

Dieselbe Erscheinung, wie bei *St. Allyre*, nur in einem viel gröfseren Maafsstabe, fand Eli Smyth zwischen *Erzerum* und *Trapezunt*, am Nordfufse des *Taurus*. Eine seitwärts vom Kalkgebirge herabstürzende warme Quelle mit starker Gasentwicklung baute nämlich über einen Flufs eine Tuff- und Stalactiten-Brücke von einem grofsen Bogen, unter welchem der Strom seinen Weg ungehemmt fortsetzt. Diese ganze Naturbrücke ist jetzt mit Erde und Vegetation bedeckt. Weiter abwärts ist eine zweite Brücke dieser Art bis zur Hälfte des Flusses im Werden **).

Die Natur solcher aufbauenden Quellen erklärt so manche Sage der Alten von Strömen, die sich selber Brücken bauen, ganze Städte versteinert haben sollen mit ihren Bewohnern u. dgl. mehr.

Kleinasien ist reich an heifsen und incrustirenden Quellen. W. S. Hamilton berichtet von einer solchen zwischen *Smyrna* und *Brussah*, welche, unter Verbreitung eines Geruchs nach Schwefelwasserstoff, stalaktitische und stalagmitische Concretionen absetzt.

---

*) Dr. Sédillot in Compt. rend. T. V. p. 555.

**) Ritter im Erg. Band zu Poggend. Annal. Bd. I. S. 374.

Digitized by Google

Absätze von kohlensaurem Kalke aus kalten Quellen.

Diese Absätze sind so frequente Erscheinungen, dafs es ermüdend sein würde, viele einzelne Localitäten anzuführen, wo sie vorkommen. Jede Höhle im Kalkgebirge, in der sich Kalk-Stalactiten finden, könnte als Beispiel, wenigstens des Absatzes kohlensauren Kalkes aus Gewässern angeführt werden, welche durch Spalten und Klüfte des Gesteins filtrirend, mit Hülfe ihrer, wenn auch nur unbedeutenden, freien Kohlensäure kohlensauren Kalk auflösen und denselben in hohlen Räumen, in Folge langsamer und gänzlicher Verdunstung des Wassers und jener Kohlensäure, wieder absetzen.

Ein ausgebreitetes, durch Walchner's Untersuchungen *) näher ermitteltes Kalktuff-Lager im Becken von *Cannstadt* zeigt unter andern, welche bedeutende Bildungen durch Quellen hervorgerufen werden können.

In diesem Becken findet man eine ältere Diluvialbildung aus gewöhnlichen Ablagerungen der Flufsthäler, theils abwechselnd gelagert mit Kalktuff, theils unter demselben. Auch ist daselbst Neckargerölle durch Kalktuff verkittet, und zwar hoch über den einzelnen Tufflagen, welche bei Bohrarbeiten im Wechsel mit Geröllen, Sand- und Thonmassen durchsunken wurden. Im *Stuttgarter* Thale scheinen unter dem Kalktuffe keine Sand- oder Gerölllagen vorzukommen. Der Tuff liegt hier, nach den bisherigen Erfahrungen, unmittelbar auf dem secundären Gebirge. Das Bett des *Nesenbachs* liegt von da an, wo er in den Kessel von *Stuttgart* tritt, und bis zu seinem Einflusse in den *Neckar* ganz im Tuffe. Im *Cannstädter* Becken findet man ihn in einzelnen Lagen beträchtlich unter dem Niveau des *Neckars*, im Wechsel mit alten Sand- und Gerölllagen. Am Rande des Beckens aber, am Fufse und an den Abhängen der Berge ist er in zusammenhängenden, weit fortsetzenden Massen abgelagert, die in regelmäfsige Schich-

*) Darst. der geognost. Verhältnisse der Mineralquellen am Schwarzwalde. S. 35.

ten abgetheilt sind, und stellenweise eine Mächtigkeit von 40 bis 60 Fufs haben.

Noch heut zu Tage fliefsen in der Gegend von *Cannstadt* gegen 50 Quellen von 15° bis 17° R., welche an ihren Ausflüssen noch fortwährend Tuff absetzen, der ganz identisch mit dem früheren ist. Ihre Wassermenge beträgt in 24 Stunden 800000 Cubikfuss, woraus sich, nach Walchner's Berechnung, 2000 Centner Steinmasse absetzen können. Im *Stuttgarter* Thale erreicht der Tuff eine Höhe von 131 Fufs über dem Spiegel des *Neckars* bei *Cannstadt*. Da selbst bei *Berg* und *Cannstadt* früher erbohrte artesische Brunnen versiegten, als später erbohrte in einem tieferen Niveau abflossen: so kann es nicht befremden, dafs in dem noch höher liegenden *Stuttgarter* Becken heut zu Tage keine Thermen mehr aufsteigen, und durch Bohrversuche keine an die Oberfläche geleitet werden können.

Die Höhe, bis zu welcher der Tuff in regelmäfsigen Schichten über die Sohle des *Neckar*-Thales ansteigt, bezeichnet die früheren Ausflüsse der Quellen. So wie sich also hier, mit der Austiefung des Thales, diese Ausflüsse nach und nach herabzogen, während sie umgekehrt im *Stuttgarter* Becken durch die Tuff-Ablagerungen nach und nach steigen mufsten: so bewirkten diese relativen Niveau-Veränderungen, dafs jetzt die Quellen nur in den tiefsten Puncten hervorkommen.

Die an Kalkstein reichen Gegenden *Deutschlands* liefern viele Beispiele von Kalktuff-Absätzen. So die Gegend zwischen dem *Harze* und dem *Thüringer Walde*, auf dem *Eichsfelde*, bei *Langensalza*, *Mühlhausen*, *Gotha*, *Tonna*. Sie bilden sich noch so häufig fort, dafs man an vielen Stellen die Mühlengerinne, in welche solche Quellen geleitet werden, aushauen mufs, wie bei *Göttingen*. Ausgezeichnete Puncte dieses Vorkommens sind zu *Königslutter* bei *Braunschweig*, im *Triebschen* Thale bei *Meifsen* *). In einem Seitenthale, welches bei *Vlotho* in die *Weser* mündet, fand ich gleichfalls ein sehr bedeutendes Kalktuff-Lager, welches an einigen Stellen durch Steinbruchs-Arbeit 12—15 Fufs tief abgebaut ist, ohne dafs man es durchsunken hat. Bekannt ist der Kalksinter,

*) Hoffmann a. a. O. S. 481.

welcher sich in den Römischen Wasserleitungen, die sich von der Höhe der *Eifel* theils nach *Cöln*, theils nach *Trier* hinziehen, in so bedeutenden Massen abgesetzt hat, dafs Säulen daraus verfertigt wurden, welche man hier und da in den Kirchen der *Eifel* findet. Nach meiner Analyse ist dieser Kalksinter ein sehr reiner kohlensaurer Kalk; denn er besteht aus:

Kohlensaurer Kalkerde . . .	99,35
Kohlensaurer Magnesia . . .	1,20
Eisenoxyd	0,13
	100,68 *)

Kein Land mag indefs so viele ausgezeichnete Sinter-Absätze aufzuweisen haben, als *Italien*, wo die mächtige kalkreiche *Apenninen*-Kette zu seiner Bildung eine ausgezeichnete Gelegenheit darbietet. Seit den ältesten Zeiten ist der *Travertino*, *lapis tiburtinus* der Alten, aus welchem die Römer viele der bedeutendsten Bauwerke, wie das Colosseum, aufführten, und welcher sich noch jetzt in der *Campagna di Roma* fortbildet, berühmt. Nirgends geht unter gewöhnlichen Umständen die Bildung desselben reichlicher vor sich, als an den Cascaden von *Tivoli*. Dort setzt man, wie in *Peru*, kleine Bildwerke (Crucifixe u. s. w.) dem Staube der Wasserfülle aus, wodurch sie sich nach einiger Zeit mit blinkernden Kalksinter-Körnchen überziehen **).

Südöstlich von *Smyrna* entspringt die versteinernde Quelle von *Pambuk Kalessi* ***), nicht fern von den Ruinen des alten *Hierapolis*, aus einem Teiche. Ihre gröfsere Wasserfülle stürzt durch die Mitte ihrer selbst gebildeten Stalactiten-Gruppen in die Thaltiefe. Hier wölben sich über dem Strome Gruppen, wie herabhängendes Gebüsch von Thränenweiden,

*) Da die Kohlensäure nicht direct bestimmt wurde, so mag es wohl sein, dafs ein geringer Antheil Kalk oder Magnesia als Silicat vorhanden waren, worauf ich vor 20 Jahren, als diese Analyse angestellt wurde, keine Rücksicht nahm. Dieser Umstand würde wenigstens den Ueberschufs von 0,68 Proc. erklären.

**) Hoffmann a. a. O. S. 481.

***) Ergänz. Band zu Poggend. Annal. Bd. I. S. 373.

Digitized by Google

aber als kreideweifse Stalactiten-Gebilde, mit wolligem schäumigen Ansehen.

Schliefslich führen wir einen seltenen Absatz von wasserhaltigem kohlensauren Kalke an. Scheerer *) fand ihn in vielen Krystallen auf dem Boden eines Baches. Er bestand aus gewöhnlichem kohlensauren Kalke mit 48 Proc. Krystallwasser, und aus Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und einer organischen Substanz, zusammen 1,07 Proc. Diese Krystalle hatten nur eine ephemere Existenz; denn einige Wochen später waren sie alle verschwunden, und an ihrer Stelle lag ein feinkörnig krystallinischer Schlamm aus gewöhnlichem kohlensauren Kalke, ohne Krystallwasser bestehend. Die mittlerweile eingetretene höhere Temperatur war ohne Zweifel die Ursache ihrer Zerstörung. Dieser Absatz scheint keine geologische Bedeutung zu haben; denn aufser dem eben beschriebenen hat blofs der Fürst von Salm-Horstmar von einem ähnlichen, der sich in einer metallenen Pumpenröhre aus einem Brunnenwasser abgesetzt hatte, berichtet.

Aus den zusammengestellten Analysen von Kalksinter-Absätzen ergeben sich folgende Resultate:

Der Hauptbestandtheil aller dieser Absätze aus heifsen Quellen ist kohlensaurer Kalk. Enthält das Thermalwasser kohlensauren Strontian, Fluorcalcium und phosphorsaure Salze: so fallen diese Salze stets mit dem kohlensauren Kalke nieder. Die Fällung dieser Stoffe hängt blofs vom Entweichen der halbgebundenen Kohlensäure ab. Diese in der Tiefe des Quellen-Laufes durch hydrostatischen Druck zurückgehaltene Kohlensäure entweicht, so wie dieser Druck aufhört oder sich wenigstens vermindert, und zwar, wegen der hohen Temperatur des Wassers, sehr schnell; daher erfolgt denn auch der Niederschlag ziemlich rasch, wie sich diefs besonders in *Carlsbad's* heifsem Wasser durch das Incrustiren der hineingebrachten Gegenstände zeigt.

Oben (S. 875) wurde schon angedeutet, warum die kohlensaure Magnesia in diesen Absätzen so selten ist; denn aufser denen aus den warmen Quellen von *St. Allyre* und von

*) Poggend. Annal. Bd. LXVIII. S. 381.

Digitized by Google

Ems finden wir in keinem anderen dieses Carbonat. Wir gehen etwas näher in die Sache ein.

Löset man die sogenannte Magnesia alba in, mit Kohlensäure imprägnirtem Wasser auf und überläfst die, Magnesia-Bicarbonat enthaltende Auflösung der Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur: so verflüchtigt sich mit dem Wasser die Hälfte der Kohlensäure und es krystallisirt neutrale kohlensaure Magnesia mit 3 At. Krystallwasser heraus. Wird die Lösung in kohlensaurem Wasser im Wasserbade verdunstet, so schiefst, nach G. Rose, wasserfreie kohlensaure Magnesia an. Wird dagegen die gesättigte Lösung bis nahe zu 0° abgekühlt, und läfst man in dieser Temperatur die Kohlensäure sich verflüchtigen, so krystallisirt das neutrale Salz mit 5 At. Wasser heraus.

Aus Gewässern, welche Magnesia-Bicarbonat enthalten, würde demnach neutrale kohlensaure Magnesia mit 3 At. Krystallwasser herauskrystallisiren, wenn sie der freiwilligen Verdunstung ausgesetzt wären. Bis jetzt hat man aber noch keinen wasserhaltigen Magnesit gefunden. Da indefs jene Krystalle in trockner Luft und bei gelinder Wärme ihr Wasser verlieren, milchweifs und undurchsichtig werden, aber ihre Form beibehalten: so läfst sich eine solche Bildung der kohlensauren Magnesia, z. B. wenn Gewässer, welche Magnesia-Bicarbonat enthalten, durch eine Spalte langsam hinabfliefsen und verdunsten, sehr wohl begreifen. Oben (S. 779) haben wir gesehen, wie der Kieselsäure-haltige Magnesit, als unzweifelhafter Absatz aus Gewässern, in denselben die Gegenwart der kieselsauren Magnesia, neben Magnesiabicarbonat, deutlich nachweiset.

Der zweite, unter den oben genannten Processen, kohlensaure Magnesia als Absatz, und zwar im wasserfreien Zustande zu erhalten, ist derjenige, welcher allein bei den heifsen Quellen denkbar ist. Allein eine fortwährende Verdunstung im Wasserbade ist eine Bedingung, die in der Natur wohl nur in sehr seltenen Fällen stattfindet. Da keiner der Sprudelsteine kohlensaure Magnesia enthält, so beweiset diefs, dafs zu *Carlsbad* solche Bedingungen nicht stattfinden, und dafs daher die ganze Menge der kohlensauren Magnesia in den dortigen Thermen mit den abfliefsenden Gewässern fort-

Digitized by Google

geführt wird. Vielleicht würde sich dieses Carbonat dort bilden, wenn die ablaufenden Gewässer einen langen Weg in einem Canale zurückzulegen hätten, ehe sie sich in den *Tepelfluſs* ergössen. Dieſs ist aber nicht der Fall; denn die Hauptquellen, wie namentlich der Sprudel, liegen ganz nahe am Flusse, und selbst der Schloſsbrunnen hat nur einen sehr kurzen Weg bis zur *Tepel* zurückzulegen.

In *Ems* hingegen scheinen in dem Canale, von welchem der Magnesia-haltige Sinter herrührte, die Bedingungen zum Absatze der kohlensauren Magnesia, nämlich allmählige Verdunstung des Wassers, gegeben zu sein.

Endlich haben wir noch zu berücksichtigen, daſs die kohlensaure Magnesia mit kohlensaurem Natron bekanntlich ein Doppelsalz giebt, welches zwar für sich selbst im Wasser unlöslich ist; aber bei seiner künstlichen Darstellung erst nach einigen Tagen krystallisirt. Da nun diese beiden Salze in den heiſsen Quellen, wie zu *Carlsbad*, meist zusammen vorkommen: so mag auch dieser Umstand dem Absatze der kohlensauren Magnesia entgegen wirken, wie ja überhaupt die Magnesiasalze sich bei chemischen Analysen so häufig, bei Gegenwart anderer Salze, mit denen sie Doppelsalze eingehen, der Fällung entziehen.

Endlich erinnern wir an die früher betrachteten Verhältnisse, daſs die Magnesia in vielen Quellwassern theilweise mit Kieselsäure als Silicat vorkommt, und daſs diese Verbindung nicht durch Abkühlung und theilweise Verdunstung sich ausscheidet.

Der bedeutende Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul im dritten der oben angeführten Sprudelsteine zeigt, wie unter gewissen Umständen die Abscheidung dieses Carbonats aus dem, im heiſsen Wasser aufgelösten Eisenoxydul-Bicarbonat, ebenso wie die des Kalkcarbonats, nämlich bloſs durch Verlust der halben Kohlensäure, erfolgen könne. Verflüchtigt sich diese Kohlensäure schneller, als der zur vollständigen Oxydation des Eisenoxyduls erforderliche Sauerstoff aus der Luft hinzutritt: so wird mit dem Eisenoxydhydrat kohlensaures Eisenoxydul niederfallen. Dieſs war der Fall bei der Bildung jenes Sprudelsteins aus einer kleinen Wasser-Fontaine.

Ob die gewöhnlichen Sprudelsteine kein kohlensaures

Digitized by Google

Eisenoxydul neben Eisenoxydhydrat enthalten, ist nicht untersucht worden. Die Gegenwart jenes Carbonats möchte man um so mehr vermuthen, da verschiedene und zwar vollkommen weifse Kalkspathe aus Drusenräumen in Mandelsteinen, Basalten u. s. w., welche unstreitig Bildungen aus Gewässern sind, stets kohlensaures Eisenoxydul, öfters auch kohlensaures Manganoxydul in sehr merkbaren Quantitäten enthalten.

Die Abscheidung des Eisens durch Oxydation, als Hydrat, ist aber stets viel bedeutender, als die durch Verflüchtigung der Kohlensäure, als Carbonat, wie der mit rothbrauner Färbung zunehmende Eisengehalt der Sprudelsteine zeigt.

Absätze von Gyps.

Oben (S. 533) wurde schon bemerkt, dafs der Gyps einer von denjenigen Körpern ist, die ihre Lagerstätte leicht verändern können, dafs aber stets eine Stagnation der Gewässer nöthig ist, wenn er sich absetzen soll. Beispiele von Absätzen von Gyps anführen zu wollen, würde eben so ermüdend, als zwecklos sein: überall, wo Gyps-haltige Gewässer verdunsten, entstehen solche Absätze. Daher findet man Gypskrystalle so häufig in Thonlagern unter der Dammerde, im Mergel, Gerölle, als Sand in Ebenen, längs der Meeresküste (*Granada*).

Schwefelsaurer Kalk kann sich aber auch aus Quellen absetzen, welche keine Spur davon enthalten. So berichtet Nöggerath *) von einem Absatze grofser Gruppen eines schmutzig grauen Gypsspathes in mehr als Zoll grofsen Krystallen aus den Thermal-Quellen zu *Burtscheid*. Diese Quellen sollen zwar kein freies Schwefelwasserstoffgas enthalten, weshalb auch Nöggerath auf eine Bildung aus ihrem schwefelsauren Natron schliefst. Da indefs aus diesem Salze, in Ermanglung von Chlorcalcium, kein Gyps sich bilden kann: so bleibt keine andere Annahme übrig, als dafs dennoch Schwefelwasserstoff, wenn auch in unmerklichen Quantitäten, gegenwärtig war, und dafs durch dessen Oxydation, auf Kosten

*) Neue Jahrb. für Mineral. u. s. w. Jahrg. 1846. S. 457.

Digitized by

des atmosphärischen Sauerstoffs, Schwefelsäure gebildet wurde (S. 533). Der dazu nöthige kohlensaure Kalk ist dort überall vorhanden.

Absätze von Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Eisenoxydul aus kalten Säuerlingen.

Vor 14 Jahren *) habe ich einige Mittheilungen über die bedeutenden Ocher-Lager gemacht, welche sich als Absätze aus den zahlreichen Eisensäuerlingen in den Thälern, in den Umgebungen des *Laacher-See's*, theils in früheren Zeiten gebildet haben, theils sich vor unsern Augen noch bilden. Diese Ocher-Absätze sind an manchen Stellen so bedeutend, dafs sie Gegenstand einer nicht unbedeutenden Gewinnung sind **).

Der Hauptbestandtheil aller dieser Ocher-Absätze ist Eisenoxydhydrat. Einer derselben, welchen das Mineralwasser No. 2. (S. 347) ganz in der Nähe der Quelle abgesetzt hatte, bestand aus:

Eisenoxyd	80,64
Kohlensaurem Kalke	13,06
Kieselsäure	6,30
	100,00 ***).

Hier sieht man deutlich, wie die Oxydation einen bei weitem gröfseren Effect zur Ausscheidung des Eisens hervorbringt, als die Verflüchtigung der Kohlensäure des Kalkbicarbonats zur Abscheidung des kohlensauren Kalks. Wenn beide Scheidungsmittel gleiche Effecte hervorbrächten, so müfsten sich mit 80,64 Th. Eisenoxyd 428 Th. kohlensaurer Kalk, also 33 Mal so viel ausscheiden, als sich wirklich ausgeschieden hat; denn diefs ist das Verhältnifs des Eisenoxyds zum kohlensauren Kalke in jenem Mineralwasser.

*) Schweigger's Journ. Bd. LXVIII. S. 420.

**) Dieser Ocher wird besonders zur Darstellung des sogenannten Pariserroth verwendet.

***) Phosphorsäure habe ich in diesem Ocher nicht finden können. Auf Magnesia zu prüfen, habe ich bei dieser, schon vor 18 Jahren angestellten Analyse versäumt.

Digitized by Google

Eine ähnliche Bewandtniſs hat es mit der Kieselsäure. Hätte sich diese mit dem Eisenoxyde in dem Verhältnisse ausgeschieden, in welchem beide im Mineralwasser aufgelöst sind: so hätten sich mit 80,64 Th. Eisenoxyd 39,4 Th. Kieselsäure ausscheiden müssen, also 6 Mal so viel, als sich wirklich ausgeschieden hat.

Wir sehen, daſs das Mineralwasser, nach dem Absatze jenes Eisenochers, vom kohlensauren Kalke die 33fache Menge und von der Kieselsäure die 6fache Menge von demjenigen fortführt, was es absetzt.

Ein Ocher-Absatz von einer anderen Quelle, den ich kürzlich untersucht habe, brauste, als er mit Säure übergossen wurde, nicht im mindesten. Er enthielt auch nicht eine Spur von kohlensaurem Kalke; dagegen eine Spur von Magnesia, die wahrscheinlich mit Kieselsäure verbunden war.

Es finden daher bei den kalten Quellen ähnliche Verhältnisse statt, wie wir sie oben (S. 883) kennen gelernt haben; nur mit dem Unterschiede, daſs aus diesen der kohlensaure Kalk noch viel später sich absetzt, als aus heiſsen, aus welchen die halbgebundene Kohlensäure sich viel schneller verflüchtigt. Eben deſshalb werden die Absätze kohlensaurer Kalkerde aus kalten Quellen, wenn die Abflüsse irgendwo zum Stagniren kommen, oder an Spalten-Wänden langsam herabflieſsen, noch freier von Eisen sein, als die aus heiſsen Quellen; denn je später der kohlensaure Kalk zum Absatze kommt, desto mehr hat das Eisenoxydulcarbonat Gelegenheit, sich früher als Eisenoxydhydrat abzuscheiden. Mit dem kohlensauren Kalke kann sich aber gleichzeitig Kieselsäure abscheiden.

In Drusenräumen scheidet sich die Kieselsäure stets früher, als der kohlensaure Kalk ab; denn die kieseligen Bildungen in denselben sind die älteren, und die Kalkspathe die jüngeren. Manchmal kehrt sich freilich diese Reihenfolge um, indem früher abgesetzter Kalkspath durch die Gewässer wieder fortgeführt wird, und an seine Stelle kieselige Bildungen treten, wodurch Pseudomorphosen nach Kalkspath, oder Abdrücke nach Kalkspath-Rhomboëdern entstehen.

Am vorhin angeführten Orte bemerkte ich, daſs sich unter dem Ocher-Absatze bei *Wehr*, in einer gewissen Tiefe, ein fast weiſses, an der Luft aber bald schmutziggrün wer-

Digitized by

dendes Lager von kohlensaurem Eisenoxydul findet. Aus dem Umstande, dafs sich die Ocher-Lager gewöhnlich mehr oder weniger über das Niveau der Mineralquellen erheben und kleine Hügel bilden, suchte ich den Absatz jenes Carbonats zu erklären. Schreitet nämlich, nach der Bildung einer Ocherschicht auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs, der Absatz unter derselben fort: so wird dadurch jene Schicht in die Höhe gedrängt. So lange sich diese Absätze unter dem Einflusse der Luft bilden, entsteht Eisenocher. Sind sie aber so dicht geworden, dafs sie einen luftdichten Abschlufs bilden: so kann sich Eisenoxydhydrat nicht mehr absetzen. Ein weiterer Absatz des Eisens kann blofs auf dieselbe Weise, wie beim Kalksinter, nämlich durch allmählige Verflüchtigung eines Theils der Kohlensäure, wodurch das Eisen als Carbonat niederfällt, erfolgen. Diese Wirkung wird besonders dadurch begünstigt, dafs schon durch den ersten Ocher-Absatz der Abfluſs der Quellen beschränkt wird und eine theilweise Stagnation des Wassers eintritt. Durch diese Stagnation entsteht um die Quelle herum ein Sumpf, das Wasser breitet sich aus und durch die vermehrte Oberfläche wird die Verflüchtigung der Kohlensäure und des Wassers beschleunigt. Da sich die späteren Absätze des kohlensauren Eisenoxyduls zwischen den früheren des Eisenoxydhydrats und dem ursprünglichen Boden einschieben: so mufs sich der ganze Absatz heben, bis endlich der Druck der abgesetzten Massen so zunimmt, dafs die Quelle gezwungen wird, einen andern Ausfluſs zu suchen, wo sie weniger Hindernisse findet.

Meinen Bemerkungen fügte ich damals hinzu, dafs noch besondere Umstände beim Absatze des kohlensauren Eisenoxyduls obwalten müfsten, weil man es nicht überall unter dem Eisenocher findet. Häufig kommen gerade da, wo die bedeutendsten Ocherlager angetroffen werden, keine Mineralquellen mehr hervor. Ohne Zweifel haben sie sich hier den Weg selbst verstopft, und an tiefer gelegenen Stellen einen Ausweg gesucht, wie sich diefs nicht selten zeigt (S. 372). War in solchem Falle die Ocherbildung so weit fortgeschritten, dafs die spätere Ablagerung dem Einflusse der Luft sich hätte entziehen und kohlensaures Eisenoxydul entstehen können, aber weder Abfluſs noch Zufluſs der Quelle mehr statt fand:

Digitized by Google

so konnte sich dieses Eisensalz nicht absetzen. Daher mag es rühren, dafs unter den meisten Ocherlagern kein kohlensaures Eisenoxydul angetroffen wird.

Einige weitere Aufschlüsse über die Bildung dieses Carbonats erhielt ich durch das schon (S. 371) erwähnte Lager von Sphärosiderit unter einem Ocherlager. Von der wahrscheinlichen Entstehung dieses Fossils, welches 77,3 kohlensaures Eisenoxydul, 2,6 kohlensauren Kalk und erdige Gemengtheile, zerriebenen Trafs, enthielt, war a. a. O. schon die Rede.

Bemerkenswerth ist in diesem Sphärosiderit der geringe Gehalt an kohlensaurem Kalke im Verhältnisse zum kohlensauren Eisenoxydul. Man sieht hieraus, dafs das Eisen auch dann, wenn es als Carbonat sich absetzt, viel früher, als der kohlensaure Kalk abgeschieden wird. Die Analyse des Säuerlings, woraus jener Sphärosiderit sich abgesetzt hatte (S. 357 No. 4) zeigt, dafs der kohlensaure Kalk fast 4 Mal so viel, wie das kohlensaure Eisenoxydul beträgt, während umgekehrt im Absatze letzteres 30 Mal so viel, als ersteres ausmacht.

Welche bedeutende Quantitäten Eisenocher die heute noch in jener Gegend fliefsenden Mineralquellen absetzen, habe ich durch eine Calculation gezeigt, wonach sie in 1000 Jahren ungefähr ein Lager von $\frac{1}{4}$ Quadratmeile und 1 Fufs Mächtigkeit bilden könnten. Die Mineralquelle No. 2. S. 357 liefert im Jahre 2628 Pfd. Einsenoxydhydrat, welche Menge in 1000 Jahren eine Gebirgsspalte von 2 Zoll Mächtigkeit, 2566 Fufs Streichungs-Länge und eben so viel Tiefe erfüllen könnte *).

Der oben bemerkte Fall, dafs die heutigen Mineralquellen im tiefern Niveau entspringen, als die Ocherlager sich finden, kommt in jenen Gegenden sehr häufig vor. Aufser der oben angeführten Ursache, kann auch die Austiefung der Thäler diefs veranlafst haben, da die Quellen in der Regel in den tiefsten Stellen derselben hervorkommen. Absätze, welche sich früher an den Bächen absetzten, sind natürlich bei dieser Austiefung fortgeführt worden.

*) A. a. O. S. 431.

Dort sieht man auch, wie Absätze früherer Zeiten von anderer Beschaffenheit waren, als jetzt. Im höheren Niveau, als die jetzigen Absätze, trifft man nämlich an manchen Stellen bedeutende Kalksinter-Lager an, während die jetzigen Quellen nur Ocherlager mit geringer Beimengung von kohlensaurem Kalke bilden. Es ist indefs denkbar, dafs dieser Kalksinter von Mineralquellen herrührt, welche an früheren Stellen des Laufes Eisenocher und an späteren kohlensauren Kalk abgesetzt hatten.

Auch das Umgekehrte zeigt sich, dafs Quellen jetzt einen höheren Ausflufs haben, als früher. Hier und da sind nämlich Kalksinter-Lager von bedeutenden Eisenocher-Lagern bedeckt. Es kann sein, dafs in diesen Fällen Quellen, welche einen langen Lauf zurückgelegt und kohlensauren Kalk abgesetzt hatten, zu fliefsen aufhörten oder ihren Lauf veränderten, und dafs andere Quellen in der Nähe dieser Kalklager später zu Tage kamen, ihren Abflufs über diese Lager nahmen und Eisenocher darauf absetzten.

Die in weit von einander abstehenden Stellen des Quellenabflusses erfolgenden Absätze von Eisenocher und von kohlensaurem Kalke erklären die mannichfaltigsten Modificationen in den Lagerungs-Verhältnissen beider Absätze.

Modificationen und völlige Umwandlungen in Absätzen sind übrigens ohne Zweifel dadurch entstanden, dafs in früherer Zeit gebildete Absätze durch Austausch verändert oder gar weggeführt wurden. Hatten Gewässer gewisse Absätze gebildet, änderten sich später ihre Bestandtheile: so konnte es geschehen, dafs sie das, was sie früher abgesetzt hatten, später ganz oder theilweise wieder fortführten und dagegen andere Stoffe absetzten. Eben so konnten präexistirende und auf ganz andere Weise gebildete Körper, wenn sie fortwährend mit Gewässern in Berührung kamen, durch solchen Austausch ihre Bestandtheile völlig verändern. Wirkungen dieser Art haben wir in früheren Kapiteln schon mehrfach kennen gelernt. Als ein Beispiel eines Austausches zwischen phosphorsaurem und kohlensaurem Kalke einer Seits und Braun-eisenstein anderer Seits, führen wir folgenden Fall an.

In einem petrificirten Menschenschädel von unbekann-

tem Fundorte *), konnte man mittelst der Lupe keine Spur von der ursprünglichen Knochensubstanz mehr wahrnehmen; der Schädel erschien als ein Mittelding zwischen erdiger Braunkohle und erdigem Brauneisenstein. Durch trockne Destillation erhielt man aus ihm Producte, wie sie Braunkohle giebt; es entwickelte sich keine Spur von Ammoniak. Die Analyse gab Folgendes:

Organische, braunkohlenartige Substanz . .	46,15
Eisen- und Manganoxyd, sehr phosphorsäurehaltig	41,90
Wasser	9,00
Erdige in Säuren unlösliche Stoffe, hauptsächlich Kieselsäure . . .	2,40
Spuren von schwefelsaurem Kalke.	
	99,45

Gewässer hatten demnach allen Kalk fortgeführt und dagegen Eisen- und Manganoxyd abgesetzt, welche sich mit der Phosphorsäure verbanden. Es mag sein, wie Kersten vermuthet, dafs es schwefelsaures Eisenoxyduloxyd, von oxydirtem Eisenkies herrührend, war, welches diese Zersetzung bewirkte. Ob der Knochenknorpel durch einen vegetabilischen, der Braunkohle ähnlichen Extract verdrängt, oder ob er durch einen Fäulnifsprocefs nur so weit zersetzt wurde, dafs er seinen Stickstoffgehalt verlor, müssen wir unentschieden lassen. Auffallend ist, dafs die organische Materie 14 Proc. mehr beträgt, als im Knochenknorpel enthalten ist.

Diese in Beziehung auf gegenseitigen Austausch interessante Umwandlung ist ein Seitenstück zu der oben (S. 725) angeführten Bildung von Vivianit in Menschenknochen.

Absätze Manganoxyd-haltiger Verbindungen.

Nächst den Eisenerzen giebt es wohl kaum andere Erze, deren Absatz aus Gewässern so evident ist, als der

*) Kersten in Karsten's und von Dechen's Archiv. Bd. XVI. S. 372.

verschiedener Manganerze. Hiervon wurde bereits S. 421 ff., bei Gelegenheit der Baryt-haltigen Manganerze, gehandelt. Nöggerath's interessante Abhandlung (S. 425 Anm.) über das Vorkommen der Brauneisensteine mit den, ihnen geognostisch entsprechenden Manganerzen, auf dem *Hunsrücken* und im *Soonwalde*, enthält Thatsachen, welche diese Bildungen unwiderleglich als Absätze aus Gewässern characterisiren. Mein verehrter Freund spricht sich auch entschieden dahin aus, dafs jene Erze nur diesen Ursprung haben können. Er möge mir indefs erlauben, gegen die Ansicht, dafs sie Absätze grofser Mineralwasser-Ergiefsungen aus dem Innern der Erde seien, einige Bemerkungen zu machen. Wir finden dazu um so mehr Anlafs, als man ziemlich allgemein, wenn man überhaupt dem Neptun sein Recht widerfahren läfst, immer nur die aufsteigenden Mineralquellen im Auge hat. Es scheint daher nöthig, die Begriffe zu läutern.

Die vorausgesetzten ehemaligen Kohlensäuerlinge auf jenem Gebirgsrücken sollen auf den Schichtungs- und anderen Klüften des Thonschiefer-Gebirges und in den schon darin vorhanden gewesenen Quarzgängen aufgestiegen sein, ihren metallischen Gehalt in den benachbarten Thonschiefer-Massen abgesetzt und diese damit imprägnirt haben. Der aufgelöste Zustand, worin wir den Thonschiefer, besonders in der Nähe jener Eisenstein-Bildungen und sogar ziemlich allgemein auf dem *Hunsrücken* antreffen, soll die Wirkung der Gase und der Salze in den Mineralquellen sein. Es sei überhaupt eine bekannte Erfahrung, dafs bei noch heutigen Tages sich ergiefsenden Mineralquellen, besonders Kohlensäure-haltigen, auch selbst bei blofsen Exhalationen dieses Gases, die Gebirgsarten, wie der Thonschiefer und die Grauwacke, in der Umgebung solcher Ausströmungen beiderlei Art, fast immer in einem sehr aufgelösten, häufig gebleichten Zustande sich befinden.

Schon mehrmals haben wir erwähnt, wie Absätze in Spalten, Schichtungs- und anderen Klüften nicht von aufsteigenden Mineralquellen herrühren können, da solche Quellen nur möglich sind, wenn sie ihre Canäle ganz erfüllen. In diesem Falle können aber weder durch Verdunstung des Wassers oder der Kohlensäure, noch durch höhere Oxydation der

Eisen- und Manganoxydule Absätze erfolgen. Nur wenn die Gewässer von oben herab an den Wänden ihrer Canäle fliefsen, sind diese Bedingungen zu solchen Absätzen gegeben. Unter diesen Umständen kann man aber in seltenen Fällen an eigentliche Mineralquellen denken, nur dann, wenn dieselben über der Thalsohle zu Tage kommen und ihr Abflufs Spalten, Schichtungsflächen u. s. w. trifft (S. 887).

Dafs solche Verhältnisse weder in der *Sonnwalder*- noch in der *Hunsrücker*-Eisen- und Manganerz-Formation stattfinden, geht aus Nöggerath's geognostischer Beschreibung klar hervor. Jene überdeckt in übergreifender, unverkennbar horizontaler Lagerung das mit starker Schichten-Neigung darunter liegende Grauwacken-Gebirge. Sie hält sich so ziemlich an den hohen Gebirgsrücken und ist sowohl auf den Höhen, als auch auf seinen Gehängen verbreitet. Diese findet sich vorzüglich nordwestlich des hohen Gebirgskammes des *Soonwaldes*.

Die *Soonwalder*-Formation besteht vorwaltend aus verschieden gefärbten Thonen, worin die Eisensteine in irregulären sphäroidischen Bildungen meist lagenweise zusammengehäuft vorkommen. Hier und da wechselt der Thon mit Lagern von feinem, scharfkörnigen, weifsen Quarzsande oder von kleinen, völlig abgerundeten weifsen Quarzgeschieben. Die wichtigste unter den dortigen Braunstein-Gruben liegt am östlichen Ende eines, von dem Dorfe *Seibersbach* nach *Stromberg* sich hinziehenden, etwa 300 Fufs über dem *Güldenbachthale* sich erhebenden Gebirgskammes.

Betrachtet man unsere jetzigen Mineralquellen, welche stets in Thälern zu Tage kommen, weil nur hier die Bedingungen des Aufsteigens aus der Tiefe, in Folge der drückenden Wassersäulen in den umgebenden Höhen, stattfinden: so kann man durchaus nicht an einen Ursprung jener Erzlager auf dem hohen Gebirgsrücken aus Mineralquellen denken. Wenn auch das dortige Uebergangsgebirge, wie alle Berge, im Laufe der Zeit an seiner Höhe verloren hat: so kann man doch nicht annehmen, dafs seit der so jungen Bildung jener Erzlager ganze Berge, welche die ehemaligen drückenden Wassersäulen der aufsteigenden Quellen in sich schlossen, durch die Gewässer wegrasirt worden seien. Seitdem diese

Digitized by Google

Bildung angefangen, hat sich die ganze Configüration des *Soonwaldes* und *Hunsrücken's* gewifs nicht wesentlich verändert.

Ohne Schwierigkeit ist zu begreifen, und diefs gilt ganz allgemein, dafs es Tagewasser waren, welche, beladen mit der geringen Menge atmosphärischer Kohlensäure, Eisen- und Manganoxydul auflösten, und während ihres Herabfliefsens in Spalten, Schichtungsklüften u. s. w. wieder absetzten. Ohne Zweifel haben die Gewässer, welche früher Kieselsäure abgesetzt, und so die dortigen Quarzgänge gebildet hatten, denselben Weg von oben herab genommen. Indefs scheinen diese Gänge zum Theil auf mechanischem Wege durch die Gewässer ausgefüllt worden zu sein, oder es sind, was wahrscheinlicher ist, nach der chemischen Ausfüllung Abrutschungen oder Verwerfungen des Nebengesteins eingetreten, wodurch die Quarz-Stücke, Splitter und abgebrochenen Krystalle in denselben, welche später mit Eisen- und Manganerzen verkittet wurden, entstanden sind.

Dafs keineswegs immer Mineralquellen erforderlich sind, um reichliche Absätze zu erklären, zeigt der von Nöggerath selbst angeführte Absatz einer ungeheuern Menge Manganoxyhydrat aus einem Süfswasser-Canale in der Gegend von *Nürnberg* (S. 422).

Woher und woraus haben aber jene Gewässer das Eisen- und Manganoxydul entnommen? — Die Antwort liegt nahe: aus demselben Gesteine, aus welchem die Gewässer die Kieselsäure extrahirt hatten, extrahirten sie auch diese Oxydule. Frick's Analysen dreier Thonschiefer-Varietäten weisen 7 bis 9 Proc. Eisenoxyd nach. Meine Untersuchungen verschiedener Thonschiefer-Varietäten und besonders die so häufige grüne Färbung derselben sprechen indefs entschieden für die, wenigstens theilweise, Gegenwart von Eisenoxydul. Ueberdiefs werden wir weiter unten in faulenden organischen Ueberresten ein Reductionsmittel kennen lernen, wodurch das Eisenoxyd in Eisenoxydul umgewandelt wird. Die in Gewässern nie fehlenden organischen Stoffe, welche in Gesteine dringen, in denen blofs Eisenoxyd vorhanden ist, führen daher das Reductionsmittel mit sich und Reduction und Auflösung folgen auf einander.

Frick fand kein Manganoxydul in jenen Thonschiefer-

Digitized by Google

Varietäten. Wenn es indefs schon als allgemeine Regel gilt, dafs dem Eisen die Begleitung des Mangans äufserst selten fehlt: so weisen auch andere Chemiker im Thonschiefer wirklich geringe Mengen Mangan nach, und Sauvage fand in acht Varietäten dieses Gesteins den chloritischen Gemengtheil öfters mit Eisen- und Manganoxyd gemengt.

Berechnungen anstellen zu wollen, welche Lager durch diese Oxyde im Thonschiefer gebildet werden können, ist ganz überflüssig. Ein Gehalt von 7 bis 9 Proc. Eisenoxyd in diesem Gesteine reicht, nach gänzlicher Extraction, zur Bildung von Eisenerzlagern hin, deren Mächtigkeit $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{9}$ von der dieses Gebirges betragen kann.

Wir finden die deutlichsten Beweise in Nöggerath's Aufsatze selbst, dafs alles Eisen- und Manganoxyd jener Lager vom Thonschiefer abstammt.

Die *Hunsrücker* Erzlager haben ihren Sitz allein im Thonschiefer- und Grauwacken-Gebirge. Sie finden sich, wo dieses in einem sehr weichen, ganz ungewöhnlich aufgelösten Zustande ist. Das Eisenoxydhydrat hat entweder die Schichtungsklüfte durchdrungen und einzelne Schichten selbst völlig imprägnirt, oder ist auf den Quarzklüften in gleicher Weise eingedrungen, und so stellt sich der Eisenstein wesentlich als ein in Brauneisenstein umgewandelter Thonschiefer dar, in welchem die Textur des Schiefers meist noch völlig erkennbar ist. Nur die Klüfte haben sich in verhältnifsmäfsig seltenern Fällen mit einem reineren dichten oder selbst faserigen Brauneiseinstein erfüllt, der an manchen Puncten sogar tropfsteinförmig und knospig wird. Auch kommt zuweilen Psilomelan im Brauneisenstein vor, und selbst soll manchmal etwas Pyrolusit erscheinen.

Wo eigentliche Gänge im Thonschiefer innerhalb eines Bezirkes vorkommen, der von der Eisenoxydhydrat-Imprägnation theilweise verändert worden ist, hat ebenfalls Brauneisenstein-Bildung stattgefunden. Die Gänge waren aber, wie bemerkt, vorher grofsentheils schon mit Quarz erfüllt, und der Brauneisenstein hat nur die übrig gebliebenen Räume ausgefüllt. Die Eisenerz-Lagerstätten haben alle denkbaren Richtungen im Thonschiefer: sie durchkreuzen, zertrümmern und

Digitized by Google

scharen sich, nehmen Muldenformen an, heben sich zu Tage aus, senken sich in die Tiefe u. s. w.

Alles dieses ist aus herabfliefsenden, in alle Schichtungs- und andere Klüfte dringenden Gewässern leicht, aber schwierig aus aufsteigenden Quellen zu erklären; unsere heutigen Mineralquellen kommen wenigstens niemals in so grofser Zahl neben einander gedrängt auf Gebirgsrücken und Abhängen vor. Abgesehen von den oben bemerkten hydrostatischen Verhältnissen, können wir auch keineswegs annehmen, dafs zu jener gar nicht so ferne liegenden Zeit, wo die in Rede stehenden Bildungen erfolgten, gröfsere Quantitäten Meteorwasser niedergegangen seien, als heut zu Tage, welches doch vorausgesetzt werden müfste, wenn man solche bedeutende Wassermassen erklären wollte, die aufsteigende Quellen nöthig haben. Tagewasser fliefsen gleichzeitig in einem ganzen Gebirge durch alle Schichtungs- und andere Klüfte langsam sickernd und tröpfelnd herab; dazu reicht der gewöhnliche Niedergang der Meteorwasser vollkommen hin. Aufsteigende Quellen, welche alle diese Canäle durchdringen sollen, fordern aber, da sie dieselben erfüllen müssen, und rascher fliefsen, ungleich gröfsere Wassermassen. Dazu reichen die Meteorwasser, welche diese, wie jene nähren, nur dann hin, wenn sie sich auf einem oder auf wenigen Puncten concentriren. Sehr ergiebige aufsteigende Quellen sind daher stets das Resultat atmosphärischer Niederschläge auf einem grofsen Gebiete.

Die herabfliefsenden Gewässer, die sogenannten Tagewasser, lösen so lange Eisenoxydul und andere Basen auf, als ihr Kohlensäuregehalt reicht; ist dieser zu Ende, so können sie nichts mehr auflösen. Gelangen sie aber in tiefer liegende Klüfte, dringen sie selbst in das Gestein ein: so setzen sie das aufgenommene Eisenoxydul in Folge der oxydirenden Wirkung der, auch in den engsten Klüften nicht fehlenden Luft, wieder ab. Die hierbei frei werdende Kohlensäure ist im Stande, wieder neue Quantitäten Eisenoxydul u. s. w. aufzulösen, wodurch sich der Auflösungs- und Abscheidungs-Procefs wiederholt. So kann die geringe Menge Kohlensäure, welche die Tagewasser mit sich führen, immerfort neue Quantitäten dieser Oxydule auflösen, bis endlich die Gewässer aus dem Bereiche der aufgespeicherten Vorräthe kommen, oder

Digitized by Google

sich mit den Grundwassern vereinigen. Die Auflösung kann sich daher von dem Ausgehenden eines Gebirges an bis zu grofser Tiefe fortsetzen. Es ist ein ähnlicher Procefs, wie wir ihn bei der Umwandlung des Feldspaths in Kaolin (S. 847) kennen gelernt haben.

Kalk und Magnesia dürften, obwohl sie in viel geringeren Quantitäten, als Eisenoxydul, im Thonschiefer vorkommen, doch in ihm selten gänzlich fehlen. Auch diese Basen wurden von den Gewässern als Carbonate fortgeführt. Absätze von Kalkspath in der Nähe der dortigen Eisenlager könnten daher nicht befremden. Da sich indefs jene Carbonate erst beim Stagniren der Gewässer und jedenfalls später, als das Eisen- und Manganoxydhydrat absetzen: so mögen die Gewässer früher die Thalsohle erreicht haben, als es zum Absatze des kohlensauren Kalkes gekommen ist. Dieses Carbonat wurde dann von den Bächen fortgeführt.

Könnte der oben bemerkte zersetzte Zustand des Thonschiefers und der Grauwacke, in der Nähe der Eisen- und Manganerz-Lager, noch einen Zweifel übrig lassen, dafs zu deren Bildung nur diese Gesteine das Material geliefert haben können: so würden Nöggerath's weitere Mittheilungen diesen Zweifel verscheuchen.

Das Erz-Vorkommen, bemerkt mein Freund, scheint sich wesentlich an den fast ganz aufgelösten, ebenfalls von weniger Eisenoxydhydrat überall durchdrungenen, gelblichen oder gräulich-weifsen Thonschiefer zu halten. Ein milder, zwischen den Fingern zerreiblicher Zustand dieses Gesteins, welcher überhaupt auf dem *Hunsrücken*, wenigstens nach dem Tage hin, vorwaltet, scheint mit dem Vorkommen des Eisensteins in einer wesentlichen Verbindung zu stehen, da, wie man versichert, in gröfseren Teufen, wo der Thonschiefer fester wird, die Eisenstein-Ablagerungen ihr Ende erreichen sollen, und sie allerdings an solchen Puncten der Gegend, wo das Gestein fester ist, gänzlich fehlen.

Kann es bündigere Beweise geben, dafs die ganze Eisen- und Manganerz-Bildung in jener Gegend nichts anderes, als ein reiner Auslauge-Procefs des Thonschiefers war? Wenn hier Eisenoxydhydrat fehlt, dort sich findet, wer wird, wer kann anders schliefsen, als dafs der Thonschiefer der

Digitized by

Verlierer, die Erzlagerstätte der Gewinner ist? — Wenn da, wo der zerreibliche Zustand des Thonschiefers die von Statten gegangene Zersetzung zeigt, und in der Nähe ein Product dieser Zersetzung liegt: so ist eben so bestimmt zu schliefsen, dafs da, wo das Gestein keine Zersetzung zeigt, auch keine Zersetzungs-Producte gesucht werden können.

Mit gleicher Bestimmtheit kann behauptet werden, dafs überall auf dem ganzen *Hunsrück*-Gebirge, wo über den Thalsohlen noch unzersetzter Thonschiefer vorhanden ist, jene Zersetzung noch jetzt, und mit ihr die Eisen- und Manganerz-Bildung fortfahren wird.

Wenn es wirklich Mineralwasser, d. h. aufsteigende Quellen gewesen sein könnten, welche die beschriebenen Absätze bewirkt hätten: so würden doch auch diese höchst wahrscheinlich dem Thonschiefer und der Grauwacke das Material entnommen haben. Wären es Quellen von der gewöhnlichen Temperatur der Kohlensäuerlinge gewesen: so hätten sie höchstens aus einer Tiefe von einigen hundert Fufs kommen können. Welches Gestein, aufser dem Thonschiefer, hätte ihnen aber dort Eisen- und Mangan liefern können? — Möglicher Weise könnten dort Eisenerz-, Basalt- oder Melaphyr-Gänge u. s. w. vorhanden sein, welche nicht zu Tage ausgingen, und die das Material geliefert hätten. Dann würde es aber gleichfalls nichts anderes, als ein Auslauge-Procefs sein. Wären es heifse, siedendheifse Mineralquellen gewesen, welche etwa aus einer Tiefe von 8000 bis 9000 Fufs aufgestiegen wären: so würden auch diese Gewässer unzweifelhaft noch aus dem Uebergangsgebirge gekommen sein. Sofern also nicht in solchen Tiefen Gesteine von jener Art gangförmig vorhanden sind: so würde man doch nur auf das Material im Thonschiefer und in der Grauwacke zurückgeführt werden, woraus solche heifse Quellen hätten schöpfen können. Wozu aber in grofsen Tiefen suchen, was in reicher Menge auf der Erdoberfläche vorhanden ist? — Ueberdiefs hat es sehr wenig Wahrscheinlichkeit, dafs Eisenerze, welche wenig oder gar keinen kohlensauren Kalk enthalten, von heifsen Quellen herrühren. Die Absätze aus *Carlsbad's* heifsen Quellen und aus der warmen Bohrlochsoole zu *Neusalzwerk* zeigen, dafs solche Gewässer mit Eisenoxydhydrat stets mehr oder weni-

Digitized by Google

ger kohlensauren Kalk absetzen, und diefs ist, wie wir gesehen haben, eine Nothwendigkeit, wenn die Quellen kalkhaltig sind. Man müfste daher, wenn man Brauneisenstein von irgend einem Vorkommen als einen Absatz aus heifsen Gewässern betrachten wollte, stets annehmen, dafs dieselben kalkfrei gewesen seien. Kalkfreie Quellen gehören aber zu den grofsen Seltenheiten.

Schliefslich die Bemerkung, dafs Absätze in Gängen an Orten, wo noch heut zu Tage eine grofse Zahl von Kohlensäuerlingen aufsteigt, selten von diesen herrühren. Folgendes Beispiel aus v. Warnsdorff's geognost. Erinnerungen an *Marienbad* *) entnommen, zeigt diefs.

Der meist in thonigen ocherigen Letten umgewandelte Gneifs, am Fufse des Gehänges zwischen der *Marienbader* Mühle und dem *Waldbrunnen*, wird häufig von Quarz- und eisenschüssigen Hornsteingängen mit Rotheisenstein und Graubraunsteinerz durchsetzt. Im Hofe zur Stadt *Petersburg* setzt unter andern ein 2 bis 2½ Fufs mächtiger Quarzgang mit eisenschüssigen Saalbändern auf, bei dem der Gneifs im Hangenden und Liegenden zusammen 20 bis 30 Fufs breit vollkommen zersetzt ist. Bei der *Marienbader* Mühle und hinter dem *weifsen Löwen* setzen gleichfalls solche Gänge auf, die wahrscheinlich die Wege der dortigen Gasexhalationen sind. Auf einem anderen mächtigen Rotheisenstein-Gange mit Quarz und Hornstein bricht Graubraunsteinerz mit Braunit in knollenförmigen Stücken in zerfressenem Quarze. Diese Gangbildungen schliefsen sich unmittelbar dem sogenannten Hornsteinstocke an, welcher sich in der Richtung von der *Marien-*, *Ambrosius-* und *Carolinen*-Quelle, am Abhange nach dem *Jägerhause* heraufzieht, und eine Mächtigkeit von 20 bis 30 Fufs erreicht. Die Hauptmasse dieses Stocks besteht aus eisenschüssigem, quarzigen Hornstein, der, vielfach von schmalen Achat-, Chalcedon- und krystallinischen Quarztrümmern durchzogen, zahlreiche kleine Granit- und Feldspathbröckchen umschliefst und mit Eisenoxyd erfüllte Quarz- und Amethyst-Drusen enthält. Als neueste Bildung erscheint in der Mitte der ganzen Masse gewöhnlich ein Breccien-artiges Gestein aus kleinen

*) Neue Jahrb. für Mineral. u. s. w. 1844. S. 418 ff.

Digitized by Google

Bruchstücken von Hornstein, Achat, Chalcedon, Feldspath und Granit mit eisenschüssigem Hornstein-Bindemittel, welches den erwähnten Eisenstein-Gängen sehr nahe steht.

Diese gang- und stockförmigen eisenschüssigen Hornstein-Bildungen erinnern theils an die Brocken-Felsbildungen im *Erzgebirge* bei *Roschau* u. a. O. *), theils an die Amethyst-Lagerstätten von *Wiesenbad* und *Wolkenstein*, theils aber auch an die *Schwarzenberger* und *Johanngeorgenstädter* Eisenstein- und Graubraunstein-Gänge.

Die *Marienbader* Mineralquellen brechen theils auf einem Spalten-Systeme zwischen der Gränze des *Steinbau*- und *Mühlberg*-Granites und dem Gneifse und Hornblendeschiefer des *Hamelika*-Berges an den tiefsten Thalpuncten aus, theils steigen sie in dem Streichen der aufgerichteten Gneifs- und Schieferschichten auf einem ähnlichen Spalten-Systeme empor, und haben in dieser Richtung die auffallendsten Veränderungen und Zersetzungen der Gesteine veranlafst. Der Gneifs ist durch alle Abstufungen der Verwitterung 20 bis 30 Fufs breit in eine eisenschüssige erdige Masse verwandelt; der Granit erscheint gebleicht, aufgelöst und bröckelich, und der Feldspath ist zum Theil in Kaolin umgewandelt. Diese Zerstörung schreibt v. Warnsdorff den daselbst seit undenklichen Zeiten stattgefundenen Ausströmungen von Kohlensäuregas und Wasserdämpfen zu.

Diese Ansicht ist gewifs, nach den im Vorhergehenden entwickelten Gründen, ungleich wahrscheinlicher, als die andere, wonach jene gang- und stockförmigen Bildungen Absätze früherer Quellen und die jetzt ausgefüllten Gangspalten ehemals Canäle aufsteigender Quellen gewesen sein sollen. Alle diese Bildungen rühren unzweifelhaft von Massen (Gneifs) her, welche an Ort und Stelle zersetzt wurden, und die Zersetzungs-Producte, die Eisen- und Manganerze, so wie die kieseligen Bildungen wurden von gewöhnlichen Tagewassern in Spalten geführt und darin abgesetzt.

Die Folgerungen, zu denen wir gekommen, sind für die

*) Freiesleben's Oryktographie von Sachsen. H. II. S. 76., und Naumann's Erläuterungen zur Section XV. der geogr. Karte des Königr. Sachsen. S. 203 ff.

Bildung der Erze in Gängen von grofser Wichtigkeit. Haben wir entschieden nachgewiesen, dafs die Eisen- und Manganerze in den angeführten Localitäten vom Nebengesteine herrühren: so führt die Analogie auf eine gleiche Entstehung anderer Erze in Gängen. Für jene Erze ist der Beweis auf chemischem Wege leicht zu führen, weil wir Eisen- und Mangan im Nebengesteine in grofsen Quantitäten finden; nicht so leicht ist es, von der Gegenwart anderer Metalle in diesen oder jenen Verbindungen Rechenschaft zu geben. Berücksichtigen wir indefs, dafs Frick in den mehrmals erwähnten drei Thonschiefer-Varietäten 0,2 bis 0,4 Proc. Kupferoxyd fand: so kann es in Beziehung auf Kupfererze in den Gängen keine Schwierigkeit haben; denn diese Quantitäten Kupferoxyd erscheinen von Bedeutung, wenn man damit ihr sparsames Auftreten, selbst in mächtigen Gängen vergleicht, und wenn das Nebengestein in weiter Umgebung durch Gewässer extrahirt wurde.

Das Material zur Bildung der übrigen Erze ist freilich im Nebengesteine, welches sie führt, noch nachzuweisen. Wie viele Gebirgsgesteine, sedimentäre und krystallinische, in denen Erzgänge aufsetzen, sind aber bis jetzt chemisch untersucht worden? — Beschränken sich nicht, unter den sedimentären, fast alle Untersuchungen blofs auf einige Varietäten Thonschiefer, und sind es nicht unter den bis jetzt untersuchten krystallinischen fast nur diejenigen, wie die Basalte, Phonolithe, Trachyte u. s. w., welche in der Regel nicht erzführend sind? — Und hat man bei diesen wenigen Untersuchungen auf die Gegenwart metallischer Verbindungen, welche Tausendel, Hunderttausendel und noch weniger betragen, Rücksicht genommen? — Ein weites Feld zu chemischen Untersuchungen öffnet sich daher. Es würde in geologischer Beziehung eine viel wichtigere Entdeckung sein, wenn man in dem Nebengesteine eines Bleiglanz-Ganges Blei, wenn auch nur Spuren davon fände, als wenn es bei Analysen verschiedener Varietäten eines Fossils, z. B. der Turmaline, glückte, durch Vernachlässigung der Minima eine chemische Formel zu finden, in welche die Zusammensetzung aller Varietäten hineingezwängt werden könnte. Das was der analytische Chemiker als zufällig oder fremd der Mischung eines Fossils weg-

Digitized by Google

wirft, ist es gerade, was wir brauchen und was alle brauchen werden, welche das nahe Liegende, das Greifbare und Begreifliche dem ferne Liegenden und Unbegreiflichen vorziehen.

Absätze von Schwefeleisen aus Quellen und Gewässern.

Die Absätze von Schwefelmetallen aus Quellen gehören zu den merkwürdigsten, weil sie sich aus verschiedenen Bestandtheilen derselben bilden.

Longchamp *) scheint der Erste gewesen zu sein, welcher in einem engen Canale der Thermalquellen von *Chaudesaigues* am *Cantal*, Eisenkies als unzweifelhaften Absatz aus einem Mineralwasser fand. Wie er sich aber darin bilde, hält Longchamp zu erklären für schwierig. Nöggerath **) gab dazu ein interessantes Gegenstück in den *Aachener* Thermen, aus früherer Beobachtung, indem bei der Reinigung des Quellenbeckens, Stücke des Uebergangskalksteins, zwischen welchen und der Grauwacke die Quelle hervorsprudelt, mit einem dünnen Eisenkies-Ueberzug bedeckt gefunden wurden. Er hielt diesen Eisenkies gleichfalls für einen Absatz aus dem Thermalwasser.

Bald hierauf (1831) hatte ich, bei der Fassung der Mineralquelle No. 4. (S. 357), Gelegenheit, eine ähnliche Beobachtung zu machen ***). Als man nämlich den hohlen Baumstamm, in welchem die Quelle früher gefafst war, heraus nahm und das lose Erdreich wegräumte, fand man darin metallisch glänzenden, schwarzgelben, selten krystallinischen, meist unkrystallinischen Eisenkies, in welchem irgend ein Pflanzenstengelchen oder Holzsplitterchen enthalten war, welche die erste Veranlassung zu seiner Bildung gegeben zu haben scheinen. Er rizte deutlich Glas und die chemische Analyse liefs ihn als reinen Eisenkies erkennen.

Durch andere Versuche bekam ich Gelegenheit, den

---

*) Annal. de chim. et de phys. T. XXXII. S. 260.

**) Schweigg. Journ. Bd. XLIX. S. 260.

***) Schweigg. Journ. Bd. LXIV. S. 331.

Digitized by Google

Schlüssel zur Erklärung dieser Erscheinung zu finden. Um die Fällung des Eisens in Mineralwassern zu verhüten, füllte ich eine grofse Zahl Krüge mit dem Wasser No. 2. (S. 357), brachte in jeden Krug eine Messerspitze voll Zucker und verschlofs ihn mit Kork, Pech und Leder auf die gewöhnliche Weise. Nach ungefähr 13 Monaten hatten sich aus dem Wasser schwarze Flocken ausgeschieden, welche Schwefeleisen waren. Nach 3½ Jahren öffnete ich mehrere dieser Krüge. Aus allen entwickelte sich ein mehr oder weniger starker Geruch nach Schwefelwasserstoff und in allen hatte sich jenes schwarze Pulver, in manchen auch schwarze Flocken abgesetzt.

Zur Analyse sammelte ich dieses schwarze Pulver aus 30 und einigen Krügen, und es ergab sich, dafs es nahe die Zusammensetzung des Eisenkieses hatte *).

Bemerkenswerth ist, dafs dieser Eisenkies mit 50,4 Proc. Kieselsäure gemengt war, welche nach der Behandlung des Ganzen mit Königswasser schwarz gefärbt zurückblieb; aber beim Glühen unter Luftzutritt verglimmte, 13 Proc. an ihrem Gewichte verlor und weifs wurde.

Das von dem schwarzen Pulver abfiltrirte Mineralwasser wurde von essigsaurem Baryt nicht, von Chlorbaryum kaum merklich getrübt. Das schwefelsaure Natron, welches in der untersuchten Quantität Wassers 2,166 Gr. betragen hatte, war also zersetzt worden, und sein Schwefel hatte den einen Bestandtheil des Eisenkieses und das Eisen des Carbonats den andern geliefert. Die Zersetzung des schwefelsauren Natrons war aber durch den Zucker bewirkt worden und das

*) Es wurden 4,6 Proc. Schwefel mehr gefunden, als im Eisenkies enthalten ist. Salzsäure entwickelte aus dem Pulver Schwefelwasserstoff; defshalb vermuthete ich, dafs es ein Gemenge aus drittem Schwefeleisen und Schwefel gewesen sei. Da indefs letzterer im Ueberschusse vorhanden war, so hätte sich wirklicher Eisenkies bilden können, und höchst wahrscheinlich hätte er sich auch gebildet, wenn dem Pulver noch längere Zeit gegönnt worden wäre, oder wenn vielleicht, wie bei der Eisenkies-Bildung in jener Mineralquelle, ein Holzsplitterchen oder irgend ein anderer organischer Körper gleichsam als Kern hätte dienen können.

Digitized by Google

dadurch entstandene Schwefelnatrium hatte das Eisenoxydul zersetzt, während die dadurch frei gewordene Kohlensäure das Natron ergriffen hatte.

Damit war die Bildung des Eisenkieses auf Kosten des schwefelsauren Natrons und des Eisenoxyduls erwiesen und die Möglichkeit gegeben, dafs in allen Fällen, wo schwefelsaure Salze, Eisenoxydul und organische Substanzen auf nassem Wege in Berührung kommen, eine solche Bildung stattfinden könne. Jenes Mineralwasser zeigte überdiefs, dafs wenn auch nur 1 Th. schwefelsaures Natron und 1,4 Th. kohlensaures Eisenoxydul in 10000 Th. Wassers enthalten sind, dennoch Schwefeleisen entstehen könne. In dem Mineralwasser No. 4. (S. 357) beträgt das schwefelsaure Natron sogar nur 0,3 Th. in 10000 Th. und gleichwohl hatte sich Eisenkies gebildet.

In meiner Abhandlung stellte ich mehrere Beispiele zusammen, welche die Bildung des Eisenkieses auf dem angezeigten Wege darthun. So die von Meinecke zu *Dölau* bei *Halle* *) in einem Sumpfe gefundenen Eisenkiese, die Incrustationen des Holzes in einem Soolbrunnen zu *Halle* **), ein interessantes Beispiel einer von Link ***) auf Thonschiefer beobachteten Eisenkies-Bildung u. s. w. Flufsgeschiebe, mit einer Eisenkies-Rinde überzogen, welche beim Nachgraben in der Nähe einer der Mineralquellen *Roisdorf's* in ungefähr 7 Fufs Tiefe gefunden wurden, veranlafsten mich, die umgebende, moorige Pflanzenüberreste-haltende Erde zu untersuchen. Ich fand darin schwefelsaure Salze und Eisenoxyd, mithin alle Bedingungen zur Bildung von Eisenkies †).

Bakewell's ††) Mittheilung, dafs die Reste von einigen Mäusen, die zufällig in eine Auflösung von Eisenvitriol gefallen waren, zum Theil mit kleinen Eisenkieskrystallen bedeckt waren, zeigt, dafs durch directe Zersetzung eines schwe-

---

*) Schweigg. Journ. Bd. XXVIII. S. 56.

**) Gilbert in dessen Annal. Bd. LXXIV. S. 206. Anm.

***) Handb. d. physikal. Erdbeschreib. Th. II. Abth. I. S. 258.

†) Poggend. Annal. Bd. XXXVIII. S. 407.

††) Geognosie. Uebers. S. 22.

Digitized by Google

felsauren Eisensalzes, mittelst organischer Substanzen, gleichfalls eine solche Bildung erfolgen kann.

Diese Eisenkies-Bildungen lenken besonders die Aufmerksamkeit auf die verkiesten Versteinerungen. Mein College Goldfufs hatte die Güte, mit mir diese Petrefacten in der reichen Sammlung des hiesigen naturhistorischen Museums zu verfolgen. Es ergab sich, dafs die Muscheln selten, häufiger die Schnecken und am häufigsten die gekammerten Schnecken (Cephalopoden) verkiest vorkommen. Unter den Versteinerungen aus dem Uebergangskalke waren keine Verkiesungen; Nöggerath fand sie indefs darin, jedoch sehr selten. Im Uebergangs-Thonschiefer aus der Gegend von *Dillenburg* trafen wir mehrere Verkiesungen an. Das häufige Vorkommen der mit Eisenkies überzogenen Versteinerungen aus der Steinkohlen-Formation ist bekannt; denn eben defshalb vermeidet man das Sammeln dieser in den Cabinetten so leicht zersetzbaren Exemplare. Im bituminösen Mergelschiefer des Zechsteins fanden sie sich bei den Fischabdrücken und Pflanzen dieser Formation. Im bunten Sandsteine und im Muschelkalke traf man keine Verkiesungen an; desto häufiger dagegen im Lias. Unter ihnen kommen die Pentacriniten mit Eisenkies überzogen vor; verkieste Muscheln aber selten; häufig dagegen die Ammoniten. Es zeigte sich hier das Eigenthümliche, besonders bei Ammonites spinatus, dafs die Schale sowohl auf der innern, als auf der äufsern Fläche mit einer Eisenkies-Schicht bekleidet war, so dafs diese beim Durchschnitte eine feine, parallel mit der Schale laufende Einfassungslinie bildete. Bei einzelnen Exemplaren fanden sich noch in der, die Versteinerungen umgebenden Steinmasse einzelne, strahlig gebildete Knoten von Eisenkies: gleichsam, als wenn bei der Ueberdeckung des Ammonits dessen organische Materie ausgepreſst und umher gespritzt worden wäre, und auch dort die Eisenkies-Bildung veranlafst hätte. Bei anderen bemerkte man, dafs ein Knollen Eisenkies der Mundöffnung des Ammonits anhing, zum Beweise, dafs diese Bildung gerade da am bedeutendsten hervortrat, wo die organische Substanz des Thiers ihren Sitz hatte. Uebrigens kommen diese Verkiesungen nicht im eigentlichen Liaskalke, sondern vorzüglich in den thonigen Schichten desselben vor. Bei der Jura-For-

Digitized by

mation wiederholte sich dieselbe Erscheinung, wie beim Lias. Die Verkiesungen erschienen nämlich nicht im eigentlichen Kalke, sondern im *Kimmeridge Clay* und im *Oxford Clay*, und in diesen waren wiederum die gekammerten Schnecken am häufigsten verkiest. Zugleich bemerkte man, dafs die ganze Ausfüllung der Schnecken entweder Eisenkies oder in Brauneisenstein verwandelter Eisenkies war. In der Kreide wurden die Verkiesungen selten, und auch nur bei gekammerten Schnecken gefunden, und in noch jüngeren Formationen wurden gar keine Verkiesungen der Versteinerungen bemerkt.

Aus diesen Bemerkungen ergiebt sich, dafs der Thon die Eisenkies-Bildung sehr begünstigt, der Kalk hingegen ihr hinderlich ist. Der Grund hiervon ist schwer einzusehen; denn selbst, wenn sich der Kalk der Schwefelsäure in den schwefelsauren Salzen bemächtigen sollte, so lehrt die Erfahrung, dafs auch schwefelsaurer Kalk durch organische Substanzen zersetzt wird, und das entstandene Schwefelcalcium würde gewifs das Eisenoxydul zersetzen *). Denkbar wäre es, dafs der Thon die zur Eisenkies-Bildung erforderlichen Materialien mit sich führt, während sie dem Kalke fehlen. Allerdings ist schwefelsaurer Kalk dem kohlensauren Kalke selten beigemengt, und ist das Thier einmal in dichtem kohlensauren Kalke eingeschlossen, so wird der Zutritt von Gewässern, welche die Materialien zu dieser Bildung enthalten, sehr erschwert. Woher es kommt, dafs die Muscheln so selten verkiest vorkommen, deutet entweder auf eine, ihnen eigene organische Substanz, die der Verkiesung nicht günstig ist, oder auf eigenthümliche, von anderen verkiesten Versteinerungen verschiedene Lagerungs-Verhältnisse. Letztere Annahme hat jedoch weniger Wahrscheinlichkeit, da ohne Zweifel Muscheln und Schnecken an derselben Stelle öfters zusammen vorkommen dürften.

Wenn nach allen diesen Erfahrungen es als ausgemacht

---

*) Die von Bonsdorff auf *Helgoland*, (Poggend. Annal. Bd. XL. S. 133.) nicht weit von der Insel *Helgoland*, am Meeresboden, in einem bituminösen Mergelschiefer vorkommenden Verkiesungen organischer Ueberreste lassen kaum eine andere Bildung, als aus dem Gypse des Meerwassers vermuthen.

Digitized by Google

anzusehen ist, dafs sich überall, wo organische Substanzen, schwefelsaure Salze und Eisen, sei es als lösliches Carbonat, oder als Eisenoxydhydrat in Conflict kommen, Eisenkies bilden könne: so dürfte es gar nicht schwer werden, das so allgemein verbreitete Vorkommen dieses Schwefelmetalls zu erklären; denn jene, die Kiesbildung bedingenden Substanzen sind wohl noch allgemeiner verbreitet, als der Eisenkies selbst.

Das häufige, vielleicht nie fehlende Vorkommen des Eisenkieses in den Steinkohlen ist bekannt. Sehr viel Interessantes in Beziehung auf den, im *Rheinisch-Westphälischen* Steinkohlengebirge so sehr verbreiteten Eisenkies bieten die Abhandlungen von Dechen's *) und Schmidt's **) dar.

---

*) Nöggerath, das Gebirge in Rheinland-Westphalen. Bd. II. S. 1 ff.

**) Ebend. Bd. IV. S. 1 ff. In Beziehung auf das Vorkommen der zur Bleiglanz-Formation auf Gängen gehörigen Fossilien (Bleiglanz, Eisenkies, Kupferkies, Blende und Braunspath u. s. w.), in Klüften des Thoneisensteins, welche ringsum fest verschlossen sind, und nie bis zur Oberfläche der Putzen gehen, bemerkt der verstorbene Schmidt sehr richtig: „Ausscheidung oder Infiltration sind die einzigen Mittel, deren sich die Natur bedient haben könnte, und von diesen scheint mir letztere diesem Vorkommen am meisten zu entsprechen.“

Ich glaubte es dem in Beziehung auf Gangtheorie so sehr verdienten Manne, auf dessen Beobachtungen und Schlüsse wir im zweiten Bande mehrmals zurückkommen werden, schuldig zu sein, jene richtige Bemerkung hervor zu heben. Gleichzeitig erlaube ich mir aber auch das, was ich vor 16 Jahren dieser Bemerkung hinzugefügt hatte (a. a. O. S. 396) auszuziehen. „Es ist gewifs nicht schwer, sagte ich, sich die Bildung des Braunspaths durch Infiltration Kalk- (und Magnesia)-haltiger Wasser zu denken, und die in diesem Aufsatze dargelegten Thatsachen lassen auch die Erklärung der Entstehung des Eisenkieses auf diesem Wege zu; aber eine Bildung des Bleiglanzes, Kupferkieses und der Blende durch Infiltration anzunehmen, dazu fehlt uns die Kenntnifs von ähnlichen chemischen Processen, wie sie bei der Bildung des Eisenkieses in den meisten Fällen stattzufinden scheinen. Indefs mahnt uns eben das gleichzeitige Vorkommen oben genannter Fossilien mit dem Braunspathe und Eisenkiese auf ähnliche Processe auf nassem Wege zu sinnen.

Möge diese Bemerkung zeigen, dafs ich den in Rede stehen-

Digitized by Google

Eisenkies und faseriger Anthracit verlassen als begleitende Fossilien die Steinkohlen selten. Kleine Klüfte im Sandsteine und Schieferthone sind mit ersterem, mit Kalk- und Braunspath sehr häufig ausgefüllt.

Ueber das Vorkommen des Eisenkieses in den *niederrheinischen* Braunkohlen bemerkt mein Freund Nöggerath, nach gefälliger mündlicher Mittheilung, dafs dieselbe Erscheinung des Zusammenvorkommens des Eisenkieses und der Faserkohle (mineralogische Holzkohle, faseriger Anthracit), welche als begleitende Fossilien die Steinkohlen selten verlassen, auch in den Braunkohlen wiederkehrt. Vorzugsweise nur in den an Eisenkies reicheren Ablagerungen in jenen Braunkohlen, und gerade in denjenigen, welche defshalb zur Alaun-Fabrication benutzt werden, kommt die Faserkohle häufig vor. Es ist fast als Regel anzunehmen, dafs dort, wo sich diese Faserkohle in den Braunkohlen findet, auch gröfsere Zusammenhäufungen von Eisenkies oder Gyps vorhanden sind, welche beide Substanzen die Faserkohle häufig theilweise oder ganz umhüllen, einschliefsen oder in Schnüren durchziehen und durchdringen *). Oft ist auch ein offenbar aus Eisenkies entstandener Brauneisenstein der Begleiter der Faserkohle. Die Braunkohlengruben zu *Friesdorf* und an der *Hardt* bei *Pützchen*, beide in der Nähe von *Bonn*, liefern frequente Beispiele von allen diesen Erscheinungen.

Findet eine Beziehung zwischen Eisenkies-Bildung und der Faserkohle statt, so möchte sich wohl die Annahme rechtfertigen lassen, dafs ihre von den eigentlichen Stein- und

---

den Gegenständen schon seit einer langen Reihe von Jahren meine Aufmerksamkeit zugewandt, und jede Gelegenheit ergriffen habe, durch fortgesetzte Beobachtungen und Versuche frühere Ansichten zu läutern, ehe ich es wagte, in einem eigenen Werke damit vor das Publicum zu treten. — Dafs sich Blende auf ähnliche Weise, wie Eisenkies bilden könne, wie wir weiter unten sehen werden, war mir damals noch nicht bekannt.

*) Auch Schmidt berichtet (a. a. O. S. 84), dafs im Steinkohlengebirge auf der Südseite des *Hunsrücks* öfters die Faserkohle mit Beibehaltung der faserigen Holztextur in Eisenkies verwandelt vorkommt, und dafs sich zuweilen Stücke finden, welche noch halb Faserkohle, halb Eisenkies sind.

Digitized by Google

Braunkohlen verschiedene Natur gerade von jener Bildung, d. h. von der Einwirkung der Schwefelsäure in den schwefelsauren Salzen auf die vegetabilische Substanz, herrühre. Die Zersetzung der schwefelsauren Salze durch organische Ueberreste erfolgt durch Oxydation der letzteren. Es ist wahrscheinlich, dafs ihr Wasserstoff sich zuerst oxydirt. Dadurch geht aber in diesen Ueberresten der Carbonisations-Proceſs schneller, als in andern von statten, welche diesem Einflufse nicht ausgesetzt sind.

Bei Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse müfste man sich in der That wundern, wenn der Eisenkies in den Stein- und Braunkohlen fehlte, da dessen Bildung aus schwefelsauren Salzen und Eisenoxyd die desoxydirende Kohle fordert, welche in ihnen gerade im concentrirtesten Zustande vorhanden ist.

Wir können noch einen Schritt weiter gehen. In der Asche der Braun- und Steinkohlen finden wir die löslichen Bestandtheile der Vegetabilien, woraus sie entstanden sind, nicht wieder. Entweder sind sie durch die Gewässer aufgelöst und fortgeführt worden, oder sie haben das Material zu neuen Bildungen geliefert. Da wir in dem Eisenkiese wirklich eine solche neue Bildung nachgewiesen haben, so hindert nichts anzunehmen, dafs wenigstens ein Theil des Schwefels des schwefelsauren Kali dazu verwendet worden sei.

Die Analyse der Asche vom Rothbuchenholze ergab so viel Schwefelsäure und Eisenoxyd, dafs 48077 Th. dieses Holzes 1 Th. Eisenkies erzeugen können. Ein Buchenholzstamm von 20 Cubikfufs Inhalt kann daher 130½ Gran Eisenkies geben. Sollten durch Gewässer noch aufserdem schwefelsaure Salze herbeigeführt worden sein: so hätte sich noch bei weitem mehr Eisenkies bilden können; denn das Eisen im Buchenholze beträgt mehr, als 23 Mal so viel, als der Schwefel des darin enthaltenen schwefelsauren Kali zur Eisenkies-Bildung fordert. Nadelholz, welches wohl viel häufiger als Laubholz das Material zur Braunkohle geliefert hat, kann viel mehr, so die Tanne 10 Mal so viel Eisenkies, wie die Buche liefern.

Werfen wir einen Blick auf das Vorkommen des Eisenkieses, so kann sein so häufiges Auftreten in allen sedimen-

Digitized by Google

tären Formationen seine Entstehung auf angezeigtem Wege nicht einen Augenblick zweifelhaft lassen: denn an den Materialien hierzu, an organischen Ueberresten, an schwefelsauren Salzen und an Eisenoxyd fehlt es in diesen Gebilden nirgends gänzlich.

Eine grofsartige Quelle für die Bildung des Eisenkieses in sedimentären Formationen weiset Forchhammer *) nach. Aus seinen Analysen der Asche von 19 zur Fucus-Classe gehörenden Pflanzen ergiebt sich, dafs dieselben dem Meerwasser hauptsächlich Schwefelsäure entziehen. Die Menge derselben fällt nicht unter 1,28 Proc. vom Gewichte der ganzen getrockneten Pflanze. In einer steigt sie bis auf 8,5 Proc.: eine aufserordentliche Quantität, wenn man die ungeheuern Massen von Fucus-Pflanzen betrachtet, welche im Meere wachsen. Das Mittel der 19 Analysen giebt 3,82 Proc. Diese Schwefelsäure ist mit Kali, Natron und Kalk verbunden **).

Sind die Fucus-Arten, besonders der Fucus vesiculosus, der von selbst erfolgenden Zersetzung durch Wärme und Wasser ausgesetzt: so beginnt nach einigen Tagen eine Gährung mit bedeutender Kohlensäure-Entwicklung, wobei eine flüchtige Substanz, die sich nicht vom gewöhnlichen Weingeiste zu unterscheiden scheint, erzeugt wird. Ist diese Gährung beendigt, so zersetzen sich die schwefelsauren Salze in Schwefelmetalle, welche durch Berührung mit der Kohlensäure des sich zersetzenden Seegrases und der Atmosphäre Schwefelwasserstoffgas entwickeln. In der Nähe von *Copenhagen* ist die Entwicklung dieses Gases aus dem Seegrase oft so bedeutend, dafs das Silber dadurch in den, der Küste nahe gelegenen Landhäusern beständig geschwärzt wird.

Kommen die Seegräser in diesem Zustande der Zerset-

---

*) Report of the British Association for the Advancement of Science for 1844.

**) Die bedeutende Menge schwefelsaurer Salze zeigen auch Girardin's Analysen von salzhaltiger Soda und von raffinirtem Varec. In einer Soda, von *Alicante*, waren 30 Proc. schwefelsaures Natron, in vier verschiedenen Varecsalzen 13 bis 22 Proc. schwefelsaures Kali enthalten. Journ. für pract. Chemie Bd. XXXVI. S. 123.

zung mit Eisenoxyd in Berührung, so bildet sich Eisenkies, während der Sauerstoff jenes Oxyds mit dem Kalium, Natrium und Calcium sich verbindet. Diese Zersetzung kann man sehr deutlich an der westlichen Küste der Insel *Bornholm* in der *Ostsee* beobachten, wo eine Eisenquelle aus dem untern Oolith in eine kleine Bucht der See sich ergiefst, und wo eine grofse Menge von Fucus vesiculosus beständig an die Küste geworfen wird. Alle Geschiebe auf dem Meeresgrunde sind mit einer schönen gelben Rinde von Eisenkies überzogen, welcher sich unverändert erhält, so lange er vom Meerwasser bedeckt ist, aber, der Luft ausgesetzt, bald in schwefelsaures Eisenoxyd übergeht. Dafs diese Wirkung der gegenwärtigen Epoche zugehört, zeigen abgerundete Bruchstücke von Ziegelsteinen; denn dieselben haben da, wo aus einem Bohrloche seit ungefähr 50 Jahren eine eisenhaltige Quelle ausfliefst, den nämlichen Ueberzug *).

Eisenkies wird daher stets gebildet, wo in Fäulnifs übergegangene Seegräser mit eisenhaltigem Thone in Berührung kommen. Dieser Eisenkies durchdringt den Thon und bildet beim Verwittern zuerst schwefelsaures Eisenoxydul; ist kein Kalk zugegen, so geht er zuletzt in schwefelsaure Thonerde über. Wirkt dagegen kohlensaurer Kalk auf das schwefelsaure Eisenoxyd ein, so bildet sich nach und nach Gyps.

Durch Behandlung eisenhaltigen Thons mit Schwefelkalium vereinigt sich eine Quantität Kali mit dem Thone zu einer im Wasser unlöslichen Verbindung. Forchhammer schlofs hieraus, dafs, neben Eisenkies, dieselbe Verbindung sich bilden müsse, wenn Seegras im letzten Stadium seiner Zersetzung auf eisenhaltigen Thon wirkt.

Die analysirten Fucus-Arten waren aus den verschiedensten Gegenden, von *Grönland* bis zum Aequator und dem *Cap der guten Hoffnung*, und aus verschiedenen Familien. Da sie

*) Als Forchhammer eine Schwefelkalium-Lösung mit eisenhaltigem Thone in einem verschlossenen Gefäfse eine Zeit lang sich selbst überliefs, nahm der Thon eine schwarze Farbe an, und nach dem Auswaschen entwickelte Salzsäure daraus Schwefelwasserstoffgas und Eisenoxydul löste sich auf.

Digitized by Google

alle beträchtliche Quantitäten von Schwefelsäure und Kali enthalten, so mufs, wenn die übrigen Bedingungen vorhanden, bei allen die beschriebene Wirkung stattfinden. Es ist hieraus zu schliefsen, dafs auch die Fucus-artigen Pflanzen der früheren Perioden der Erde ähnliche Umwandlungen im Thone des Meeres hervorgebracht haben.

Die ältesten silurischen Schichten der *skandinavischen* Halbinsel enthalten mächtige Lager von Alaunschiefer. Forchhammer fand in dem von *Bornholm* und von *Opsloe*, in der Nähe von *Christiania*, 3,7 bis 4,6 Proc. Kali mit einer kleinen Menge Natron. Beide Gesteine haben eine ziemlich ähnliche Zusammensetzung; man kann daher auf gleiche Wirkungen, während der gleichzeitigen Bildung dieser Lager, in allen Gegenden *Skandinavien's* schliefsen.

In diesen Schiefern kann man den Eisenkies nicht mit unbewaffnetem Auge sehen. Ueberall findet man aber in ihnen besondere Lager, welche viel mehr Eisenkies und auch Versteinerungen, die dem Pflanzenreiche anzugehören scheinen und wohl gewisse Species von Fucus-Pflanzen sein mögen, enthalten. Auf *Bornholm* und in *Schonen* enthält dieser Schiefer eine grofse Anzahl von Abdrücken einer Fucus-Pflanze (Ceramites). Nach Keilhau, Boek und Esmark kommt dieser Ceramites in dem silurischen Alaunschiefer des südlichen *Norwegens* häufig vor. Auch in *Ostergothland* in *Schweden* fand man ein unvollkommnes Exemplar dieser Species *). Dieser Fucus erscheint also characteristisch für den

*) Auch in der *Rheinischen* Grauwacke, wie im *Alvenslebens*-Stollen zu *Horhausen*, in den grofsen Steinbrüchen von *Ehrenbreitstein* und am Eingange des *Brohlthales* fand Göppert sehr gut erhaltene Fucoiden. (Aus Mittheilungen Göppert's in einer Sitzung der physikal. Section der Niederrheinischen Gesellsch. für Natur und Heilkunde am 5. Nov. 1846). Neuerdings fand man nicht unbeträchtliche Lager von Fucoiden im Stollen zu *Horhausen*. In der hiesigen Grauwacke findet sich zwar selten Eisenkies; desto mehr aber in Erzgängen in derselben, welcher ohne Zweifel von schwefelsauren Salzen herrührt, die von den Gewässern aus der Grauwacke in die Gangspalten geführt worden. Die zahlreichen, in den Umgebungen des *Laacher-See's* in der Grauwacke entspringenden Mineralquellen enthalten auch durchgängig

skandinavischen Alaunschiefer, und Forchhammer zweifelt nicht, dafs sein Gehalt an Kohle, Schwefel und Kali von der grofsen Menge Seegras herrührt, welches mit Thon gemengt, sich abgelagert und dessen verkohlte Substanz die ganze Gebirgsart durchdrungen hat; denn von Landpflanzen wurden nirgends die geringsten Spuren gefunden. In *Westergothland* trifft man sogar kleine Lager wirklicher Kohle an *).

In den meisten Gegenden *Schweden's* ist der auf Sandstein liegende Alaunschiefer von den obern nicht alaunhaltigen Schichten durch ein mächtiges Lager von Kalkstein getrennt, welcher Asaphus expansus, Illaenus crassicauda und zahlreiche Orthoceratiten enthält. Der Alaunschiefer enthält aufserordentlich viele kleine, ihm eigenthümliche Trilobiten. Es möchte scheinen, dafs er, als eine besondere Formation abgesetzt worden sei, als andere Thiere in der See lebten, wie die in dem, über ihm lagernden Kalksteine. In *Schonen* und auf *Bornholm* bilden der Thonschiefer und der Kalkstein völlig untergeordnete Lager in der mächtigen Formation der untern silurischen Schichten; sie sind daher gleichzeitig mit diesen. Gleichwohl enthält der Thonschiefer eine grofse Zahl derselben kleinen Trilobiten und der Kalkstein denselben Asaphus expansus, wie in den Lagern von *Westergothland*; alle diese Thiere lebten daher gleichzeitig. Berücksichtigt man

---

schwefelsaures Natron (S. 357 ff.). Ist es auch bei den meisten derselben unbestimmt, ob sie dieses Salz aus der Grauwacke, oder nicht vielmehr aus basaltischen Gesteinen extrahiren, so dürfte jenes doch bei einzelnen ziemlich gewifs sein.

*) An der Landspitze von *Kronburg*, in der Nähe von *Helsingör*, werden jährlich im November und December solche Quantitäten Seegras an die Küste geworfen, dafs der darin enthaltene Schwefel 332000 Pfd. Eisenkies geben würde. Nimmt man im Alaunschiefer durchnittlich 2 Proc. Eisenkies an und wiegt ein Cubikfufs des ersteren 150 Pfd.: so würde die jährlich an die Küste von *Kronburg* ausgeworfene Quantität Seegras ein mit Eisenkies getränktes Alaunschiefer-Lager von 333 Fufs Länge und Breite und 1 Fufs Mächtigkeit geben. Die schon erwähnte ungeheure Ausdehnung des schwimmenden Seegrases in dem *Golphstrome* würde hinreichen, jede uns bekannte Quantität Eisenkies in den sedimentären Formationen zu erklären.

Digitized by Google

die vielen kleinen Crustaceen, welche jetzt in dem, an die Küsten geworfenen Seegrase leben: so ist es höchst wahrscheinlich, dafs die grofse Menge der kleinen Trilobites und Agnosti im Alaunschiefer die Repräsentanten dieser unserer Crustaceen seien, die im Seegrase leben. Diesem gemäfs scheint der Unterschied der Versteinerungen im Alaunschiefer, im Kalksteine und in einigen Schichten des Thonschiefers nicht von einer verschiedenen Zeit ihrer Bildung, sondern von einer verschiedenen Nahrung der petrificirten Thiere an verschiedenen Localitäten herzurühren.

Während der Thonschiefer mehr oder weniger kohlensauren Kalk durch seine Masse zerstreut enthält, findet sich dieses Carbonat im Alaunschiefer nur in sehr geringen Mengen. Jedoch fehlt der Kalk, wenn man die ganze Masse des Alaunschiefers betrachtet, nicht gänzlich; denn er findet sich darin in grofsen Klumpen oder Concretionen, die von bituminösen Substanzen durchdrungen und defshalb schwarz sind. Da die kohligen Substanzen und der Eisenkies im Schiefer, wenigstens in *Skandinavien*, stets von grofsen nierenförmigen Massen kohlensauren Kalkes begleitet sind: so scheinen alle diese Verhältnisse in irgend einem nothwendigen Zusammenhange zu stehen. Da bei der Zersetzung der Fucus-Pflanzen unserer Zeit eine grofse Menge Kohlensäure entwickelt wird: so hält es Forchhammer für sehr wahrscheinlich, dafs durch diese der Kalk aus dem Thonmergel aufgelöst und hierauf in grofsen nierenförmigen Massen abgeschieden wurde. Die genaue Uebereinstimmung der dermaligen Erscheinungen mit den beobachteten in der mächtigen silurischen Formation erscheint ihm als strenger Beweis für die Richtigkeit seiner Ansichten.

Unter den neueren Formationen, auf welche die Fucus-Pflanzen einen bedeutenden Einfluſs ausgeübt haben möchten, nennt er, jedoch mit vielem Bedenken, den Liasschiefer der Küste von *Yorkshire* in der Nähe von *Whitby*. Er weifs zwar nicht, ob jemals Abdrücke von Fucoiden in dieser ausgedehnten Formation gefunden worden; es ist aber bekannt, dafs die Seegräser ihre Gestalt nur unter sehr günstigen Verhältnissen erhalten, und dafs die Geologen im Allgemeinen nur geringe Aufmerksamkeit diesen unbestimmten Pflanzen zu-

Digitized by Google

wenden. Der im Thone zerstreute Eisenkies, die kohligen Substanzen und die nierenförmigen Concretionen in ihm, ähnlich denen des *skandinavischen* Alaunschiefers, bieten nicht geringe analoge Verhältnisse dar.

Auf der Insel *Bornholm* enthält der ältere Grünsand zahlreiche Kohlenlager und in einigen Lagern eine grofse Menge von Fucus intricatus. Da der Thon fehlt, so konnte kein Kali zurückgeblieben sein; aber alles Eisen in den Lagern ist mit Schwefel zu Eisenkies verbunden, welcher seinen Ursprung derselben Wirkung zu verdanken scheint.

Eine mit der Subapenninen-Formation gleichzeitige tertiäre Bildung enthält (überall auf der *dänischen* Halbinsel) sehr bedeutende Alaunerde-Lager. Diese Erde ist schwarz und schliefst viel Eisenkies und zugleich auch Kali ein. Der kohlensaure Kalk dieser Formation hat sich ebenfalls zu nierenförmigen Massen zusammengezogen. Sie ist angefüllt mit Meermuscheln; aber niemals sind fossile Fucoiden in ihr gefunden worden.

Wenn die Ultraplutonisten die Bildung des Eisenkieses in sedimentären Formationen auf nassem Wege zugeben sollten: so werden sie doch entgegensetzen, dafs er sich auch in krystallinischen Gesteinen sehr häufig finde, in welchen er nicht auf nassem Wege entstanden sein könne. — So scheint es zwar; betrachten wir jedoch die Sache näher, so bleibt kein Zweifel übrig, dafs er auch in diesen Gesteinen ein secundäres Erzeugnifs sei.

Es giebt wohl kaum ein krystallinisches Gestein, in welchem nicht hier und da Eisenkies gefunden wird. Er kommt in den älteren, im Granit, Gneifs, Glimmerschiefer, Chloritschiefer, Syenit, Porphyr, wie in den jüngeren, im Basalt, Diorit, Dolerit, Trachyt, Hornblendegestein, Serpentin, und zwar nicht blofs auf Kluftflächen, sondern im Gesteine selbst vor *). Bei *Kongsberg* findet man oft ganze Gebirgslagen des Glimmer- und Hornblendeschiefers von Schwefel-

*) Dafs übrigens hierbei nicht selten Täuschungen stattfinden können, und mancher Eisenkies für eingesprengt im Gesteine gehalten wurde, der wirklich nur auf Kluftflächen sich befand, ist unzweifelhaft.

Digitized by

metallen, besonders von Eisenkies, weniger von Kupferkies und Blende, durchdrungen. Diese Erze sind so fein eingesprengt, dafs man sie kaum entdecken könnte, würde ihre Anwesenheit nicht durch ihre Zersetzung an der Luft verrathen *).

In krystallinischen Gesteinen sind die Elemente zur Bildung von Eisenkies theils schon vorhanden, theils werden sie von Gewässern hineingeführt.

Von der häufigen Gegenwart der schwefelsauren Alkalien in krystallinischen Gesteinen, haben wir uns überzeugt (S. 530 ff. S. 594). Eisen, als Oxydul- und als Oxydsilicat, fehlt in keinem Gesteine, und organische Substanzen finden sich, wie schon bei verschiedenen Gelegenheiten bemerkt worden, in allen Gesteinen, die vom Wasser durchdrungen werden. Hinsichtlich des Materials zur Bildung des Eisenkieses in krystallinischen Gesteinen sind wir demnach nicht im mindesten in Verlegenheit.

Es fragt sich aber, wo ist Platz in diesen Gesteinen zur Bildung neuer Gemengtheile? — Zunächst die Bemerkung, dafs der Schwefel im schwefelsauren Natron 23 Proc. und das Eisen im Eisenoxyd 66 Proc. beträgt. Werden daher aus diesen Verbindungen, nach ihrer Zersetzung durch organische Substanzen, Natron und Sauerstoff in dem entstandenen kohlensauren Natron fortgeführt, und tritt an ihre Stelle Eisenkies: so findet dieser, da er überdiefs viel dichter, als das schwefelsaure Natron ist, überflüssigen Platz, und es müssen sogar leere Räume entstehen. Die Gewässer können defshalb aus anderen Gebirgsgesteinen neue Materialien zuführen, auf deren Kosten sich gleichfalls Eisenkies bildet, welcher die leeren Räume erfüllt.

Die Gegner werden erwiedern, dafs die schwefelsauren Salze, z. B. das schwefelsaure Natron, nie als erkennbare Gemengtheile eines krystallinischen Gesteins erscheinen, sondern in so geringen Mengen gleichmäfsig in demselben vertheilt vorkommen, dafs die Eisenkiese, welche an ihre Stelle treten sollen, nicht als sichtbare Gemengtheile oder sogar in gröfseren Parthieen zum Vorschein kommen können. Diese

*) G. Leonhard's Handwörterb. der topograph. Mineral. Art. Eisenkies.

Einwendung würde ein volles Gewicht haben, wenn die Bildung des Eisenkieses in den krystallinischen Gesteinen die einzige Veränderung wäre, welche in denselben stattfände.

Unter den Pseudomorphosen des Eisenkieses ist nur eine einzige in der Form eines primären Gemengtheils krystallinischer Gesteine bekannt: es ist die Umhüllungs-Pseudomorphose des Eisenkieses nach Quarz-Formen. Es ist aber nicht mit Bestimmtheit angegeben, ob der Quarz bei diesen Umhüllungen ganz verschwunden ist *). Ehe daher ein bestimmter Fall dieser Art vorliegt, können wir nicht annehmen, dafs durch Fortführung des Quarzes aus einem Gesteine der, zur Bildung von Eisenkies, nöthige Raum gewonnen worden sei. Eine einzige Pseudomorphose des Eisenkieses, etwa in Formen des Feldspaths oder des Augits, der Hornblende u. s. w., wenn eine solche möglich sein sollte, würde für den in Rede stehenden Gegenstand von grofser Wichtigkeit *sein*.

Eisenkies und Strahlkies kommen in Umhüllungs-Pseudomorphosen nach Kalkspath vor. Dieses Fossil kann zwar in krystallinischen Gesteinen keine primäre Bildung sein. Darauf kommt es jedoch hier nicht an; denn es handelt sich blofs darum, ein Fossil zu finden, welches in krystallinischen Gesteinen einen bestimmten Raum einnimmt und von Eisenkies verdrängt werden kann. Wie und auf welche Weise ein solches Fossil seinen Raum früher erfüllt hat, kommt hierbei nicht in Betracht.

Blum **) beschreibt eine Umhüllungs-Pseudomorphose des Strahlkieses nach Kalkspath, welche im Innern in der Regel ganz erfüllt, selten hohl ist, und worin gewöhnlich noch ein kleiner Ueberrest von Kalkspath sich findet.

Wenn auch diese Erscheinung der Vermuthung, dafs der fortgeführte Kalkspath den nöthigen Raum für den später gebildeten Eisenkies dargeboten habe, kein grofses Gewicht verleiht: so zeigt sie doch die Möglichkeit, dafs an die Stelle des Kalkspaths Eisenkies treten könne. Es wäre wenigstens eine Andeutung, warum Eisenkies so häufig im Basalt und Diorit gefunden wird, da Kalkspath in diesen Gesteinen, wenn

*) Blum a. a. O. S. 300.

**) Ebendas. S. 299.

auch meist nur durch Brausen mit Säuren erkennbar, so häufig vorkommt; denn es ist wohl nicht zu zweifeln, dafs ein Fossil an die Stelle eines anderen treten könne, ohne die Form desselben anzunehmen. Man möchte sogar vermuthen, dafs diefs die Regel wäre, und dafs sich nur unter besonderen Umständen das verdrängende Fossil die Form des verdrängten aneigne. Wo das neue Fossil unkrystallinisch erscheint, welches bei dem in krystallinischen Gesteinen vorkommenden Eisenkiese oft der Fall ist, fehlen natürlich die Kennzeichen einer Verdrängung.

Gegen die Annahme, dafs leere Räume, durch Fortführung eines Fossils in einem krystallinischen Gesteine entstanden, später durch Eisenkiese ausgefüllt worden sein können, werden die Gegner nichts zu erinnern haben. Dafs solche Fortführungen keine Seltenheiten sind, ist bekannt. Wir finden z. B. häufig in Gesteinen Höhlungen, welche durch Verwitterung des Feldspaths entstanden sind, wir erinnern blofs an den sogenannten Knollenstein bei *Halle*, an den Trachyt des *Drachenfels* u. s. w. Sollten sich freilich Eisenkiese in solchen Räumen bilden, so müfsten dieselben, bei völliger Ausfüllung, die Form der fortgeführten Feldspathe annehmen, da die Höhlungen die Umrisse derselben zeigen. Wäre die Erfüllung blofs partiell, so würden diese Umrisse nur um so mehr hervortreten. Ob sich solche Erscheinungen jemals beim Vorkommen des Eisenkieses in krystallinischen Gesteinen gezeigt haben, ist uns nicht bekannt. Häufig finden sich aber halbzersetzte Gesteine in einem sehr porösen Zustande, ohne dafs die Poren eine bestimmte, von der Fortführung eines krystallisirten Fossils herrührende Gestalt zeigen. Geschieht es, dafs Gewässer, welche die Bestandtheile zur Eisenkies-Bildung enthalten, in diese Poren dringen: so werden dieselben mit diesem Fossile erfüllt und es entstehen unförmliche Massen, wie wir sie so häufig in krystallinischen Gesteinen finden.

Einer meiner geologischen Freunde, gegen den ich meine Ansicht zu vertheidigen suchte, dafs Kalkspathe in krystallinischen Gesteinen nur secundäre Bildungen sein können, machte die Einwendung, wie er sich zwar in zersetzten, nicht aber in ganz frischen, dem Anscheine nach, unalterirten Fos-

Digitized by

silien solche secundäre Bildungen denken könne. Diese Einwendung ist von vielen Geologen zu erwarten; daher sei es erlaubt, dagegen folgende Bemerkungen zu machen.

Krystallinische Gesteine, die zu Tage ausgehen und zur Verwitterung geneigt sind, empfangen von den Meteorwassern nichts anderes, als Sauerstoff und Kohlensäure. Jener oxydirt die Eisenoxydul-Silicate, dieser zersetzt die alkalischen und alkalisch erdigen Silicate und verwandelt sie in Carbonate, welche von den Gewässern fortgeführt werden. Die ursprünglichen Gemengtheile verlieren ihren Zusammenhang, das Gestein wird mürbe und zerfällt; es tritt aber kein anderes Fossil an die Stelle. Mit der Zeit werden auch diese Carbonate durch die Gewässer fortgeführt, und das Gestein bleibt gänzlich zersetzt zurück.

Denken wir uns dasselbe Gestein in der Tiefe, bis zu welcher die Meteorwasser gelangen, welche die oberen Massen durchdrungen haben: so sind hier die Verhältnisse anders. Die geringen Mengen Sauerstoff und Kohlensäure, welche jene Gewässer ursprünglich enthielten, haben sie bereits abgegeben und dagegen sich mit Stoffen beladen, die sie aus den oberen Gesteinen aufgenommen haben. Nun können sie nicht mehr oxydiren, und nicht mehr durch ihre Kohlensäure zersetzend, sondern nur durch Austausch der aufgenommenen Bestandtheile, gegen die im Gesteine sich ihnen darbietenden, verändernd wirken. Hierbei kann es geschehen, dafs sie Bestandtheile von gröfserer Härte absetzen, als diejenigen sind, welche sie fortführen. Das Gestein nimmt daher an Festigkeit, und durch die neueren Bildungen auch an frischem Aussehen zu. Eine solche zunehmende Festigkeit finden wir so häufig im Nebengesteine, wenn Gewässer Kieselsäure in den Poren des Gesteins abgesetzt und dagegen vielleicht andere Bestandtheile von geringerer Härte fortgeführt haben. Es ist die unter dem Namen Verkieselung bekannte und so häufig vorkommende Erscheinung.

Hieraus ergiebt sich, dafs Festigkeit, frisches Ansehen u. s. w. eines Gesteins nichts gegen von statten gegangene Veränderungen beweisen können. Was von den kieseligen Absätzen gilt, hat auch Bezug auf Kalkspath, Eisenspath u. s. w. Ein Gestein kann daher voll von diesen Carbonaten sein, da-

Digitized by

bei die gröfste Festigkeit und Frische zeigen, und doch sind diese Fossilien erst durch einen Zersetzungsprocefs oder durch Austausch entstanden. Es dürfen nur während einer langen Zeit Gewässer, Bicarbonate von Kalk und Eisenoxydul enthaltend, dieses Gestein durchdrungen haben: so können diese Bestandtheile abgesetzt und dagegen andere fortgeführt worden sein. Ebenso können sich Eisenkiese abgesetzt haben, ohne dafs das Gestein seine Festigkeit und Frische verloren hat.

Warum sträuben wir uns aber so sehr gegen eine Bildung des Eisenkieses auf feuerflüssigem Wege? — Könnten denn nicht Eisenkies, Feldspath, Quarz, Augit, Hornblende u. s. w. gleichzeitige primäre Bildungen sein? —

Bekanntlich verliert der Eisenkies in mäfsiger Hitze einen Antheil Schwefel und verwandelt sich in eine niedere Schwefelungsstufe. Dieser Umstand ist den Ultraplutonisten nicht entgangen; daher haben sie Zuflucht zu grofsem Drucke genommen, unter welchem die Erstarrung der feuerflüssigen Massen stattgefunden haben soll. Das Unzulängliche dieser Annahme werden wir später beleuchten. Hier bemerken wir nur, dafs eine mechanische Wirkung, wie der Druck, wenn er auch vorhanden gewesen sein sollte, die Verwandtschaftsgesetze unmöglich abgeändert haben könne. Dafs Druck flüchtige Bestandtheile eines Gemisches zurückhalten kann, zeigt das Experiment; keine einzige Thatsache liegt aber vor, woraus man auf eine Umkehrung der Verwandtschaften durch Druck schliefsen könnte.

Barruel *) setzte Gemenge aus kohlensaurem Kalke und Eisenkies in sehr dicken Pistolen-Läufen, welche zugeschweifst waren, einer sehr starken Hitze aus. Es erfolgte, was zu erwarten war: beide Substanzen zersetzten sich und Schwefelcalcium wurde gebildet. So unvollkommen ein solcher Versuch auch sein mag: so können die Ultraplutonisten doch nicht behaupten, dafs, wenn der Widerstand gegen die Tension der Kohlensäure und des Schwefels noch gröfser gewesen wäre, als die Pistolen-Läufe ihn zu leisten vermochten,

*) L'Institut. 1844. No. 549.

Digitized by Google

die Verwandtschaften sich umgekehrt haben würden, und dann der Schwefel mit dem Eisen verbunden geblieben wäre.

Es ist nicht zu zweifeln, dafs beim Erhitzen eines Gemengs aus Eisenkies mit Basalt, Diorit oder irgend einem Gesteine, welches Kalksilicate enthält, unter starkem Drucke, dasselbe Resultat erhalten werden würde. Wollen jedoch die Ultraplutonisten diesen Schlufs so lange nicht gelten lassen, als nicht dieser Versuch angestellt worden: so müssen sie doch zugeben, dafs beim Erhitzen eines Gemengs aus Eisenkies mit einem Kalkspath-haltigen Basalt oder Diorit u. s. w. unter Druck, derselbe Erfolg, wie bei Barruel's Versuche eintreten würde. Wie wäre aber ein solcher Erfolg mit der gleichzeitigen Anwesenheit von Kalkspath und Eisenkies zu einigen, wenn diese Fossilien ursprüngliche Bildungen auf feuerflüssigem Wege wären? —

Nach allen diesen Betrachtungen können wir nicht umhin, jeden Eisenkies, er mag vorkommen, wo er will, für eine secundäre und zwar für eine Bildung auf nassem Wege zu halten. •

Wir haben Absätze von Eisenkies in verschiedenen Verbindungen kennen gelernt. Als ein Curiosum führen wir noch einen gewifs äufserst selten vorkommenden Absatz dieser Art an. Am Abhange eines Sandstein-Gebirges in *Algerien*, welches zur obern Kreide-Formation gehört, entspringen nämlich mehrere vitriolische Quellen, welche ein basisch-schwefelsaures Eisenoxyd absetzen. Diese noch mit Eisenvitriol beladenen Gewässer ergiefsen sich in einen Bach, der Gerbestoff enthält und bilden daselbst einen Niederschlag, der nichts anderes als Dinte ist *).

Absatz von Schwefelzink aus Gewässern.

Vor 15 Jahren **) fand man in einem Bleibergwerke bei dem Dorfe *Bennerscheid*, unfern *Ueckerath*, östlich vom *Sie-*

---

*) Renou in Compt. rend. 1846. T. XXIII. No. 11.

**) Schwefelzink als Sinterbildung in einem alten Bergwerke, ge-

bengebirge, auf altem Grubenholze einen beinahe zwei Linien dicken Sinter, der sich in dünnen Schalen ablöste, und zuweilen zwischen denselben, oder auch unter der ganzen Kruste einen höchst zarten Anflug von Schwefel enthielt. Die Oberfläche des Sinters war stellenweise mit flachen knospigen Erhabenheiten versehen. Der Bruch zeigte keine Spur von krystallinischem Gefüge, sondern ging aus dem Flachmuschligen ins Erdige über und war äufserst schwach glänzend. Der Sinter war undurchsichtig, licht erbsengelb oder licht aschgrau. Dafs er nicht immer einen rein chemischen Niederschlag bildete, zeigte die damit überzogene Fläche eines der Holzstücke, auf welcher derselbe sogar breccienartig gebildet erschien; viele, bis 3 Linien grofse Bruchstückchen von Quarz und Grauwacke waren hier eingebacken. Diese Holzfläche hatte wahrscheinlich auf der Sohle des Stollens gelegen. Mehr oder weniger Grubenschwand mochte sich daher wohl mit dem homogenen Sinter gemengt haben.

Nach meiner mit möglichst reinen Stücken vorgenommenen Analyse bestand dieser Sinter aus:

Schwefelzink	37,571
Schwefelkadmium	0,279
Ueberschüssigen Schwefel . . .	0,241
Eisenoxyd, welches von der Salpetersäure aufgelöst worden .	1,392
Kieselsäure	28,886
Thonerde	9,424
Eisenoxyd in dem, in Salpetersäure unlöslichen Rückstande . . .	3,023
Kalkerde	0,410
Magnesia und organische Materie	4,576
Wasser und flüchtige Bestandtheile	14,198
	100,000

Dafs dieser Sinter aus Gewässern sich abgesetzt hatte,

---

schichtlich, mineralogisch und chemisch untersucht von Nöggerath und G. Bischof in Schweigger's Journ. für Chemie und Physik. Bd. LXV. S. 245 ff.

Digitized by Google

welche mit dem Grubenholze in Berührung gekommen waren, kann nicht im mindesten bezweifelt werden. Nach historischen Nachrichten kann dessen Bildung zwischen dem zwölften und Anfang des fünfzehnten Jahrhunderts begonnen haben; sie erfolgte aber wohl hauptsächlich erst, als der Stollen zu Bruche gegangen war und sich dadurch theilweise oder ganz mit Wasser erfüllt hatte.

Die fünf letzten Bestandtheile bilden offenbar ein zusammengesetztes wasserhaltiges Silicat, welches nicht von Säuren aufgelöst wurde, sondern mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen werden mufste.

Was den Absatz des Schwefelzinks mit seinem Schwefelkadmium betrifft: so sind zwei Annahmen zulässig, welche indefs beide voraussetzen, dafs Blende in der Grube oxydirt und das gebildete schwefelsaure Zinkoxyd von Grubenwassern aufgenommen worden sei: eine Erscheinung, welche häufig, wie im alten Mann am *Rammelsberge* bei *Goslar*, zu *Schemnitz* in *Ungarn*, zu *Fahlun* in *Schweden* und an anderen Orten vorkommt. Entweder kam Schwefelwasserstoffgas, welches sich in auflässigen Gruben durch Fäulnifs alten Grubenholzes so häufig entwickelt, mit der Lösung jenes Zinkoxydsalzes in Berührung und schlug daraus Schwefelzink nieder, oder diese Lösung wurde durch organische Substanzen, durch das Grubenholz, worauf sich der Sinter abgesetzt hatte, zersetzt, gerade so wie schwefelsaures Eisenoxydul dadurch zersetzt wird. Ob das Eisen im Sinter, welches von der Salpetersäure aufgelöst wurde, sich auch als Eisenkies abgesetzt und später oxydirt hatte, oder ob es als Eisenoxydhydrat abgesetzt wurde, müssen wir unentschieden lassen. Die geringe Menge überschüssigen Schwefels möchte zu Gunsten der ersteren Annahme sprechen, indem sie von zersetztem Eisenkiese herrühren könnte. Das Eisen in dem Silicate konnte nur im oxydirten Zustande, wahrscheinlich als Oxydul, vorhanden gewesen sein.

Der in Rede stehende Sinter zeigt entschieden die Möglichkeit der Bildung des Schwefelzinks auf nassem Wege. Neben Silicaten, welche die Gewässer aufgelöst enthielten, war ein Zinkoxydsalz vorhanden. Ob angenommen werden könne, dafs die in Erzgängen so häufig vorkommende Blende

Digitized by

auf dieselbe Weise sich gebildet habe, bleibt den Untersuchungen im zweiten Bande vorbehalten.

Absatz von Galmey aus Gewässern.

Was bis jetzt hierüber bekannt geworden, verdanke ich der gefälligen Mittheilung meines Freundes und Collegen Nöggerath *). Derselbe hatte Gelegenheit, während seines Aufenthalts zu *Tarnowitz* in *Oberschlesien*, über die Bildung des kohlensauren Zinkoxyds auf nassem Wege in dortigen alten Gruben, Folgendes zu beobachten.

In diesen Gruben fand man die alte Zimmerung, ja sogar Bündel von Baumblättern mit Krusten von kohlensaurem Zinkoxyd überzogen. Da dieses Vorkommen den Absatz dieses Carbonats aus Gewässern entschieden nachweiset: so schliefst Nöggerath, und mit vollem Rechte, dafs die Galmey-Lager (kohlensaures und kieselsaures Zinkoxyd) in *Oberschlesien* und *Polen*, deren Sohle Muschelkalkstein und deren Dach Dolomit ist, wahrscheinlich auf dieselbe Weise gebildet worden seien. Dafür spricht auch die oft sinterartige Bildung des Galmeys in *Schlesien*, welcher nicht ganz selten schalenartig gestaltet erscheint. Die Schalen-Folge der successiven Wasserabsätze liegt zuweilen so über einander, wie beim Sinter der Sprudelschale von *Carlsbad*. Auch oolithische Textur zeigt mancher dortige Galmey, welches ebenfalls die Entstehung aus dem Wasser andeutet. Mangansuperoxyd begleitet ihn oft, was wieder jene Ansicht eher unterstützen, als beeinträchtigen möchte. Der Galmey, besonders der sogenannte rothe, ist oft sehr mit Eisenoxydhydrat gemengt. Ueberdiefs kommt letzteres in *Oberschlesien* und in *Polen* in erdiger Form gerade so auf besonderen Lagerstätten vor, wie der Galmey. Die Eisenerze sind dann stets zinkhaltig, wie diefs die stark zinkhaltigen Ofenbrüche in den Hochöfen, in welchen diese Erze verschmolzen werden, zeigen. Auch in diesen Erscheinungen findet Nöggerath eine Bestätigung seiner Ansichten.

Da mein Freund mir die Erlaubnifs ertheilt hatte, von

*) In einem Briefe aus *Tarnowitz* vom 17. Nov. 1843.

dem Factischen öffentlichen Gebrauch zu machen, nur in Betreff der genetischen Ansichten Vorsicht empfahl: so füge ich noch seine Bemerkung hinzu, dafs Bleiglanz und Weifsbleierz, welche hin und wieder den Galmey bei *Tarnowitz* begleiten, unter ähnlichen Verhältnissen, wie dieser vorkommen. Er wirft die Frage auf: können auch diese Bleierze Bildungen auf nassem Wege sein? — Er möchte es glauben, obgleich er in einem solchen Dogma eine noch viel gröfsere chemische oder geologische Ketzerei, wie in der Bildung des Galmeys erblickt.

Es sei mir erlaubt, auf seine freundliche Aufforderung, wo möglich die Fackel der philosophischen und experimentalen Chemie darüber leuchten zu lassen, zu entgegnen, dafs blofs die eingewurzelten, aber durch keine einzige Thatsache bestätigten Ansichten von plutonischer Entstehung der Erze, sei es durch Aufsteigen geschmolzener Massen oder durch Sublimation, eine gewisse Bedenklichkeit in dem offenen Bekenntnifs, dafs Galmey, wie die meisten Erze, Erzeugnisse auf nassem Wege seien, herbeiführen können. Die Geognosten haben eigentlich keine Ursache, die Chemiker über die Bildung von Substanzen zu befragen, deren Vorkommen schon entschieden die Art der Bildung zeigt. Letztere können, wenn dieses Vorkommen entschieden für eine Bildung auf nassem Wege spricht, nur darin eine Aufforderung finden, denselben Weg einzuschlagen, um die Natur nachzuahmen.

Absätze von Raseneisenstein aus Gewässern.

Die Raseneisensteine, Sumpferze, Wiesenerze, sind Sedimente, die theils auf chemischem Wege, theils durch organische Thätigkeit entstanden sind.

Kindler *) beobachtete über die Bildung dieser Erze Folgendes: Am Abhange von Sandbergen, die mit Nadelholz bewachsen sind, und wo tiefer liegende Quellen Bergstürze veranlassen, saugen abgestorbene Wurzeln, welche sich durch den Eisenoxyd-haltigen Quarzsand ziehen, das durchsickernde

*) Poggend. Annal. Bd. XXXVII. S. 203.

Digitized by

Regenwasser ein. Es tritt ein Verwesungsprocefs ein, wodurch Säuren gebildet werden, welche das Eisen als Oxyd oder Oxydul reichlich aufzulösen vermögen; denn der Sand wird in wenig Monaten eben so weifs, wie wenn er mit Salzsäure ausgelaugt worden wäre. Die Wirkung einer zwei Linien dicken Wurzel erstreckt sich auf ein bis zwei Zoll Durchmesser. Diese Erscheinung zeigt sich auch in Wäldern und Gärten: überall findet man unter vermoderndem Laube entfärbten Sand. Daubrée *) bemerkte diese Entfärbung des eisenhaltigen Sandes durch die Wurzeln gleichfalls auf den weiten Strecken in der Ebene des *Rheins* und in *Lothringen*. Feuchtet man eine verwesende Wurzel und durch Eisenoxydhydrat gefärbten Sand oft mit reinem Wasser an, so zeigt sich das abfiltrirende Wasser nach dem Abdampfen eisenhaltig **).

Bei der Verwesung vegetabilischer Substanzen bilden sich Kohlensäure, Quellsäure u. s. w. Eisenoxydul löset sich in beiden Säuren auf, Eisenoxyd kann aber nur in Verbindung mit kohlensauren Alkalien, also nur, wenn die Gewässer Natronbicarbonat mit sich führen, als lösliches Doppelsalz bestehen. Quellsaures Eisenoxyd ist unlöslich im Wasser, aber löslich in Ammoniak. Sind daher faulende Stickstoff-haltige organische Substanzen vorhanden, welche Ammoniak entwikkeln, so kann jenes Salz in Auflösung übergehen. Die Quellsatzsäure verhält sich zu den Eisenoxyden, wie die Quellsäure. Auch die in der Dammerde vorkommende Huminsäure giebt mit Eisenoxyd eine Verbindung, welche sich in 2300 Th. Wasser auflöst.

Es fehlt also in Sümpfen und Morästen nicht an Säuren, welche Eisenoxydul-Eisenoxyd auflösen können, und dafs wirklich solche Auflösungen erfolgen, zeigen Kindler's Beobachtungen. Werden durch Verwesung vegetabilischer und thierischer Substanzen gleichzeitig phosphorsaure Salze, nament-

---

*) A. u. a. O.

**) Der Besitzer einer Glashütte erzählte mir, dafs er, aufmerksam gemacht durch Kindler's Beobachtungen, unter einem Torflager ein eisenfreies Sandlager fand, welches er mit Vortheil zur Darstellung weifsen Glases verwendet.

Digitized by Google

lich phosphorsaurer Kalk, ausgeschieden, die sich in kohlensaurem Wasser auflösen: so sind alle Bedingungen zur Bildung von phosphorsaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd gegeben. Zu bemerken ist indefs, dafs alle bisherigen Analysen von Raseneisensteinen keinen Kalk als Bestandtheil nachgewiesen haben. Sofern daher phosphorsaurer Kalk die Phosphorsäure geliefert haben sollte, müfste der entstandene kohlensaure Kalk durch die Gewässer fortgeführt worden sein. Quellsatzsäure (1 bis 2,5 Proc.) ist von Hermann in einem Raseneisensteine aus dem Gouvernement *Nishnei-Nowgorod* in *Rufsland* gefunden worden.

Oben (S. 454 ff.) haben wir zwar gezeigt, dafs Eisenoxydul-Silicate in allen sedimentären Formationen, vom Thonschiefer bis zu den tertiären Bildungen, vorkommen; das Material zu Eisenoxydulsalzen und mithin auch zum phosphorsauren Eisenoxydul ist also sehr allgemein verbreitet. Aber die Natur kann auch Eisenoxyd bis zum Oxydul reduciren, und sie erreicht dieſs auf nassem Wege. Die Fäulnifs ist es, welche, wie Liebig ganz richtig bemerkt *), als ein kräftiger Desoxydationsprocefs wirkt. Ihr Einfluſs erstreckt sich auf alles in der Nähe Befindliche, auf Wurzelfasern und auf die Pflanzen selbst. Alle Substanzen, denen Sauerstoff entzogen werden kann, geben Sauerstoff an den faulenden Körper ab: Eisenoxydhydrat geht in Eisenoxyduloxydhydrat, schwefelsaures Eisenoxyd in Schwefeleisen u. s. w. über.

Dieſs stimmt mit Kindler's Beobachtungen überein. Das Eisenoxydhydrat im Quarzsande, neben welchem wahrscheinlich kein Eisenoxydul-Silicat vorhanden ist, wird nicht, oder wenigstens nur theilweise, als solches von faulenden Wurzelfasern absorbirt, sondern erst durch dieselben zu Oxydul reducirt, worauf, in Ermanglung anderer Säuren, die durch Fäulnifs erzeugte Kohlensäure als Auflösungsmittel wirken kann.

Ist aber kohlensaures Eisenoxydul gebildet, so kann, wenn gleichfalls durch die Fäulnifs phosphorsaurer Kalk blofs gelegt wird, phosphorsaures Eisenoxydul entstehen, wie wir gesehen haben (S. 727) **).

---

*) A. a. O. S. 127.

**) Im Gouvernement *Olonetz* hat man schon längst erkannt, dafs das

Digitized by Google

Eine etwas aufmerksame Beobachtung der Sümpfe zeigt folgende Vorgänge. Das Wasser in ihnen spielt auf der Oberfläche mit Regenbogenfarben, indem sich auf ihm nach und nach eine dünne Haut bildet. Dieſs ist der Gegensatz von jenem Desoxydationsprocesse: nämlich die allmählige Oxydation des Eisenoxyduls des Carbonats. Es ist dieselbe Erscheinung, wie man sie wahrnimmt, wenn man dieses Carbonat aus Eisenfeile und Wasser, wodurch Kohlensäuregas geleitet worden, darstellt. Wird diese anfangs völlig klare Auflösung der Luft ausgesetzt, so überzieht sie sich ebenfalls mit einer irisirenden Haut und Eisenoxydhydrat fällt nach und nach nieder.

Man sieht, wie bei diesen Processen das Eisenoxydul der Träger für den Sauerstoff wird und ihn den, in der Tiefe des Sumpfes faulenden Substanzen, welche, wegen der Wasserbedeckung, in keine unmittelbare Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff kommen, zuführt; denn das allmählig niederfallende Eisenoxydhydrat kommt auf dem Grunde des Sumpfes abermals mit organischen Ueberresten in Contact, und wird von denselben aufs Neue desoxydirt. Auf diese Weise wird alles in Gesteinen und Erden zerstreute Eisenoxyd, so weit und so tief, als die Fäulnifsprocesse reichen, mit der Zeit als Carbonat aufgelöst, und fällt theils als Eisenoxydhydrat, theils als phosphorsaures Eisenoxydul nieder. Sind alle organischen Ueberreste durch die Fäulnifs zerstört: so hört die Desoxydation auf, und es sind mehr oder weniger mächtige Lager von Raseneisenstein entstanden.

Hier, wie überall, wirkt die Natur schaffend, während sie zerstört. Organismen gehen unter und mineralogische Bildungen treten an ihre Stelle. Das in Gesteinen und Erden zerstreute und in dieser Zerstreuung für uns nutzlose Eisenoxyd wird extrahirt und sammelt sich in Sedimenten, welche gewinnbringend für Gegenden werden, in denen andere und bessere Eisenerze fehlen.

Der Desoxydationsproceſs des Eisenoxyds geht auch in der Dammerde von statten; denn Rich. Phillips jun. und

---

in Sümpfen abgesetzte Eisenerz mehr Phosphorsäure enthält, als das aus Seen. Annuaire des mines de Russie 1835. p. 240.

Digitized by Google

Wilson *) fanden, dafs das Eisen in den von ihnen untersuchten Bodenarten vorzugsweise als Eisenoxydul vorkommt. Die Menge schwankte in fünf Bodenarten aus *England, Belgien* und *Indien,* welche zu den fruchtbarsten gehörten, zwischen 3 und 14 Proc. **). Bemerkenswerth ist, dafs im Boden unter der Ackerkrume eines jener Bodenarten das Eisen als Oxyd enthalten war, obgleich in ihm 4 Proc. und nur 1 Proc. weniger an organischen Materien vorhanden waren, wie in der Ackerkrume. Sollte vielleicht die Desoxydation des Eisenoxyds durch den Vegetationsprocefs, welcher die Oxydation der organischen Ueberreste und den Uebergang ihres Kohlenstoffs in Kohlensäure voraussetzt, begünstigt oder eingeleitet werden?

Um zu ermitteln, weſshalb das Eisen, trotz seines Bestrebens, sich bei Luftzutritt so leicht höher zu oxydiren, hier als Oxydul unverändert bleibt, leitete Phillips einen gelinden Luftstrom über 200 Grm. Ackererde, wodurch er 6 Grm. Kohlensäure = 1,63 Grm. Kohlenstoff-Verlust erhielt, und in der rückständigen Erde das Eisenoxydul unverändert fand. Indem daher der Kohlenstoff in den organischen Ueberresten das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, und die dadurch gebildete Kohlensäure sich mit letzterem verbindet, scheint dieses gegen die Einwirkung der atmosphärischen Luft durch den Humus, welcher ihren Sauerstoff absorbirt, geschützt zu bleiben.

Schon früher (S. 342) haben wir darauf aufmerksam gemacht, wie der atmosphärische Sauerstoff, welcher die Gewässer auf ihrem unterirdischen Laufe begleitet, eine Quelle

---

*) Journ. für pract. Chemie. Bd. XXXVI. S. 18.

**) Phillips ist zu dieser Untersuchung durch eine Bemerkung in den Werken über Agriculturchemie von Johnston und Anderen, wonach das Eisen, wenn es als Oxydul im Boden enthalten ist, der Vegetation nachtheilig sein soll, veranlafst worden, und fand, dafs diefs nicht der Fall sei. Es ist begreiflich, wie gerade in einem fruchtbaren, d. h. mit organischen Ueberresten sehr beladenen Boden (die untersuchten Bodenarten enthielten davon 5 bis 9 Proc.) die günstigsten Bedingungen für die Desoxydation des Eisenoxyds vorhanden sind. In einem mageren, an Humus armen Sandboden wird dieser Desoxydationsprocefs gewifs in viel geringerem Grade von Statten gehen.

Digitized by Google

der Kohlensäure-Erzeugung wird, wenn diese Gewässer mit organischen Ueberresten in sedimentären Gesteinen in Berührung kommen. Die vorstehenden Betrachtungen machen uns mit einer neuen Quelle der Kohlensäure-Erzeugung vertraut. Da jene Ueberreste mit dem in Gesteinen nie fehlenden Eisenoxyde in Berührung stehen: so kann es nicht fehlen, dafs sie auf Kosten eines Antheils Sauerstoff in diesem Oxyde sich oxydiren und Kohlensäure bilden, die sich mit dem zu Oxydul reducirten Eisen verbindet.

Es ist leicht einzusehen, dafs die Reduction in einem gröfseren Verhältnisse, als die Bildung des kohlensauren Eisenoxyduls fortschreiten müsse, selbst wenn blofs der Kohlenstoff und nicht der Wasserstoff in den organischen Ueberresten die Desoxydation bewirkt; denn 2 Atome Eisenoxyd liefern, indem sie 2 Atome Sauerstoff an 1 At. Kohlenstoff abtreten, nur 1 At. Kohlensäure, und dieses Atom Kohlensäure giebt mit 1 At. Eisenoxydul 1 At. kohlensaures Eisenoxydul, während 4 At. Eisenoxydul gebildet werden. Selbst in diesem Falle kommt also nur $\frac{1}{4}$ des durch Reduction entstandenen Eisenoxyduls zur Verbindung mit der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure und $\frac{3}{4}$ bleiben übrig. Nimmt auch, wie nicht zu zweifeln, der Wasserstoff in den organischen Ueberresten an der Desoxydation des Eisenoxyds Theil, bildet sich also, aufser der Kohlensäure, auch Wasser: so beträgt die Menge des unverbunden zurückbleibenden Eisenoxyduls noch mehr, als das Dreifache von demjenigen, welches sich mit der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure verbindet.

Von diesen Fäulnifs- oder Reductions-Processen, welche in sedimentären Formationen von Statten gehen, dürfte zum Theil das Vorkommen des Eisenoxyduls in ihnen herrühren. Zwar haben wir (S. 455 u. S. 943) das grün färbende Princip im Thonschiefer, Keupermergel und in allen grün gefärbten sedimentären Gesteinen in die Kategorie der Grünerde gestellt, indem es höchst wahrscheinlich ein Ueberbleibsel theilweise zersetzter Eisenoxydul-Silicate ist; allein auf der Oberfläche von Quarzkörnern, welche das Material zu Sandstein-Bildungen lieferten, möchte sich dieses Eisenoxydul-Silicat während ihrer Cementirung nicht immer unzersetzt erhalten haben.

Digitized by Google

Bei der chemischen Prüfung zweier Proben stark ochergelb gefärbten Sandes aus Sandgruben im *Rheinthale* ergab sich, dafs die eine ganz frei von Eisenoxydul war, die andere geringe Quantitäten davon enthielt. Sollte dieses Eisenoxydul von noch unzersetzten Eisenoxydul-Silicaten, oder von einer späteren Desoxydation durch organische Ueberreste im Sande herrühren? — An dieser Desoxydation möchte die Vegetation wohl keinen Antheil genommen haben, da der Sand in hiesiger Gegend in der Regel so tief unter der Dammerde liegt, dafs sich nur die Baumwurzeln hier und da bis dahin erstrecken.

Ehrenberg *) fand in der sehr intensiv ochergelben, zuweilen etwas ins Fleischrothe spielenden, sehr voluminösen Masse in Sümpfen und Torflachen, unter dem Mikroskope, äufserst zarte, gegliederte Fäden, deren Glieder nur $\frac{1}{1666}$ Linie messen, und welchen die gelbe Farbe inhärirt. Diese zarten Glieder-Fäden verlieren nicht ihre Gestalt durch starkes Glühen, nehmen aber die rothbraune Farbe des geglühten Eisenochers an. Salzsäure löst die Farbe auf, ohne dafs die gegliederten Fäden verändert werden. Es giebt also ein, der Gattung Gaillonella der Bacillarinen ganz ähnliches, aber sehr kleines organisches Wesen von überaus starkem Eisengehalte, der sich durch Salzsäure ohne Veränderung der Form ebenso ausziehen läfst, wie der phosphorsaure Kalk aus Knochen, wobei die Gallerte bekanntlich deren Form beibehält. Eben so erscheint die, offenbar einen Kieselpanzer führende Gaillonella ferruginea in ihrer unveränderten Form, nach Extraction des Eisens.

Verschiedene Raseneisenerze von *Berlin*, vom *Ural*, von *Newyork* u. s. w., verhielten sich gerade so. Auch die ocherigen Absätze aus Salzsoolen (vom *Colberger* und *Dürrenberger* Salzwerke) enthalten solche Infusionsthierchen, welche sehr der Gaillonella ferruginea gleichen. Diese lebenden Thiere scheinen immer gelb zu sein, sich aber nach dem Sterben nach der Oberfläche zu ziehen und graugrün, und nach dem Niedersinken wieder gelb zu werden **).

*) Poggend. Annal. Bd. XXXVIII. S. 217.

**) Mehrere hierher gehörende Erscheinungen finden sich in Bronn's Handb. einer Geschichte der Natur. Bd. II. S. 405. u. 406.

Digitized by

Darnach möchte man schliefsen, dafs aus Eisenoxydhydrat das Knochenskelett dieser Thierchen sich bildet, dafs aber nach ihrem Tode, bei der Fäulnifs, durch die reducirende Wirkung der organischen Materie, das Oxyd zu Oxydul wird, welches späterhin sich wieder auf Kosten der Luft oxydirt. So weit wäre diefs mit dem oben (S. 942) Angeführten in Uebereinstimmung. Da sich aber das Eisenoxydhydrat im Sumpfwasser erst aus dem aufgelösten kohlensauren Eisenoxydul bildet, so müfste nicht das aufgelöste, sondern das schwebende Eisen das Material zum Panzer liefern. Möchte nicht vielleicht die Aufnahme des Eisens in aufgelöster Form durch das entstehende Thierchen und die Oxydation zu Eisenoxydhydrat ein und derselbe Act sein? Es ist wenigstens schwierig zu begreifen, wie feste Körper, als solche, von solchen mikroskopischen Thierchen aufgenommen werden sollten.

Nach Ehrenberg haben die Thierchen des Raseneisensteins nur $\frac{1}{1000}$ Linie im Durchmesser, oder $\frac{1}{21}$ der Dicke eines Menschenhaares. Eine Cubiklinie von solchem thierischen Eisenocher würde in gleichem Verhältnisse schon 1000 Millionen lebender Wesen enthalten.

Der Kieselsäure-Gehalt des Raseneisensteins und die unverbrennliche organische Gestalt der sehr kleinen Körperchen, welche den umgebenden Ocher bilden, machen es, nach Ehrenberg's Bemerkung, höchst wahrscheinlich, dafs auch hier ein organisches Verhältnifs durch Infusorien-Bildung, wenn auch nur so eingreift, dafs diese Thierchen durch ihren bedeutenden Eisengehalt, nach dem Tode, einen Centralpunct oder Kern bilden, in welchen alles übrige aufgelöste Eisen der nächsten Umgebung hineingezogen wird.

Wir können die Entwicklung der Infusorien nur als eine coordinirte, die Bildung des Raseneisensteins begleitende Erscheinung betrachten; denn, wie oben (S. 943) gezeigt wurde, reicht die in Sümpfen von statten gehende Fäulnifs organischer Substanzen vollkommen hin, diese Bildung zu erklären.

Aus vorstehenden Betrachtungen ersehen wir, dafs die Raseneisensteine nächst dem aus eisenhaltigen Mineralquellen sich absetzenden Eisenocher u. s. w. zu den jüngsten Eisenerz-Bildungen und zwar zu denjenigen gehören, welche noch unter unseren Augen fortschreiten. Sie treten nicht blofs über

Digitized by Google

Geschieben und Diluvialsand auf, sondern es begegnen uns auch Producte menschlicher Industrie, welche in dem festen Erze eingeschlossen sind.

Die Gegenden *Europa's*, in denen das Sumpferz besonders häufig ist, sind: die *Niederlausitz, Schlesien, Polen, Pommern*, die Ebenen von *Mecklenburg*, das *Banat*, einige Nachbarländer des *Rheins*, unter andern *Holland, Dänemark, Liefland, Kurland, Finnland*, das Gouvernement *Olonetz* und die Ufer des *Donetz* in *Rufsland*, endlich viele Seen *Schweden's* und *Norwegen's*. Auch in den Grasflächen des nördlichen *Amerika's*, in *Connecticut*, und in *Afrika* in den Sandwüsten von *Kordofan* ist es nachgewiesen worden.

Daubrée *) macht aufmerksam, wie für alle diese Eisenerz-Lager das Vorkommen in der Nähe von Wasserläufen, sei es in Ebenen, wo sie eine sehr geringe Schnelligkeit haben und sich in morastige Lachen theilen, sei es in Landseen, welche von den Flüssen ihren Zufluſs bekommen, characteristisch ist. Jenes Vorkommen, das häufigste, findet sich in *Deutschland* entlang der *Oder*, der *Elbe*, der *Neisse*, der *Spree* u. s. w. Mehr als tausend Seen *Schweden's*, *Norwegen's*, *Finnland's* und des nördlichen *Rufsland's* liefern Beispiele für das zweite Vorkommen.

Wenn dieses Erz im Boden lagert, so findet es sich selten über 3 Fufs tief: Rasen, Heide, Sand, Schlamm oder sehr oft auch Torf bedecken es; seine Mächtigkeit übersteigt selten 2 bis 3 Fufs und ist in der Regel weit geringer.

Das Erz vom Grunde der Seen kommt oft in isolirten sphäroidischen Körnern mit concentrischer Structur vor, welche zuweilen mit den, in tertiären Formationen so häufigen Roggensteinen Aehnlichkeit hat. Man trifft es auch in kleinen flachen Strandsteinen von $\frac{1}{3}$ Zoll Durchmesser.

Die gebildeten Eisenerz-Absätze werden zur Zeit des hohen Wasserstandes benachbarten Bächen oder Flüssen zugeführt. So lange dieselben rasch fliefsen, setzt sich in ihrem Bette nichts ab; wo aber ihre Schnelligkeit beträchtlich abnimmt, besonders in stehenden Wasserlachen, welche sie in geringer Entfernung von ihrem Ufer nähren, schlägt sich das

*) Compt. rend. T. XX.

suspendirte oder auch noch gelöste Eisenoxyd allmählig nieder. Indem sich der Niederschlag an beiden Seiten in den Sand zieht, scheidet er sich in Form von Adern und Nieren aus.

Bilden die Flüsse durch beträchtliche Ausbauchung Seen, wie in *Skandinavien* und *Finnland*, so setzt sich aus dem darin stagnirenden Wasser der gröfsere Theil des Eisenoxydhydrates ab. Der Ueberschufs wird vom Flusse fortgeführt und längs ihm wiederholt sich dieselbe Erscheinung, wenn er Sümpfe bildet. Der Rest gelangt endlich in das Meer, wo das sich abscheidende Oxyd ohne Zweifel dazu beiträgt, als Bindemittel andere lockere Absätze zu verkitten.

Es versteht sich von selbst, dafs diese Eisenerz-Bildungen in allen früheren sedimentären Perioden, seit der Erscheinung der Vegetation auf Erden, stattgefunden haben müssen. Dahin gehören die eisenhaltigen Adern und Nieren, womit der Diluvial-Sand und Kies häufig durchwachsen ist. Besonders bemerkenswerth ist es, dafs die beiden sedimentären Gebilde, die Braunkohlen- und Steinkohlen-Formation, welche den gröfsten Reichthum an vegetabilischen Ueberresten enthalten, im Allgemeinen auch reich an Eisenerzen sind. In jenen finden wir häufig Sphärosiderite und Brauneisensteine, in diesen dichte, bisweilen thonige Spatheisensteine (Sphärosiderite) in dünnen Lagen oder in flachen Nieren, oft in grofser Menge. Die Steinkohlen-Gebirge *England's* sind so reich an diesem Eisensteine, dafs sämmtliches Eisen in *England* und *Schottland* daraus erzeugt wird *).

---

*) Im *Sauthale* bei *Jauerburg* bricht in Kalkstein-Lagern im Schiefergebirge Eisenspath. Nur wenn man diese Lager anfährt, hat man Hoffnung, Eisenerze zu erhalten. Die Nähe dieser Kalkstein-Lager im Grauwackengebirge (?) giebt sich durch brennbares Grubengas zu erkennen, welches sich aus dem bituminösen Schiefer nur dann entwickelt, wenn jene Lager in der Nähe sind; es dringt aus Oeffnungen hervor, welche die Gesteinlager bilden. Die Bergleute sehen diese Entwicklung gern, weil die Nähe des Kalklagers auf Spatheisensteine schliefsen läfst. Karsten in dessen metallurg. Reise. 1821. S. 246.

Der Bitumen-Gehalt der Schiefer und die Entwicklung der brennbaren Grubengase setzen die Gegenwart organischer Ueber-

Digitized by Google

Wie der Schieferthon noch jetzt Material zur Bildung solcher Eisenerze liefern kann, zeigt die oben (S. 858) angeführte Analyse dieses Gesteins aus dem Liegenden eines Steinkohlenflötzes in *England*, wonach dasselbe alles Eisen als Oxydul, im Betrage von 4,73 Proc. enthält. Die gleichfalls vorhandene organische Materie (0,7 Proc.) zeigt den Rest des Reductionsmittels, welches, wenigstens theilweise, früher vorhandenes Eisenoxyd zu Oxydul reducirt haben dürfte. Dieser Schieferthon darf nur von Gewässern durchdrungen werden, welche den gewöhnlichen Gehalt an Kohlensäure mit sich führen: so reicht diefs schon zur fortgesetzten Auslaugung des Eisenoxyduls und des Absatzes desselben, als Eisenoxydhydrat, in tiefern Stellen hin.

Die qualitative Prüfung eines durch seine meergrüne Farbe ausgezeichneten Schieferthons aus dem *Bodelschwingh-*

---

reste voraus. Das Eisen in diesem Schiefer ist daher, in Folge der reducirenden Wirkung der organischen Ueberreste, ganz oder wenigstens gröfstentheils als Oxydul vorhanden. Gewässer hatten daher Gelegenheit, dieses Oxydul und Kalk, wenn auch dieser gegenwärtig war, aufzulösen. Da aus kalten Gewässern, welche kohlensauren Kalk und kohlensaures Eisenoxydul in gemeinschaftlicher Auflösung halten, dieses früher, als jenes, sich ausscheidet (S. 883): so ist wohl denkbar, wie aus denselben Gewässern an verschiedenen Localitäten Kalkstein- und Eisenspath-Lager sich absetzen konnten. Die Prüfung des Eisenspaths auf kohlensauren Kalk und die nähere Untersuchung der dortigen Lagerungs-Verhältnisse dürften entscheiden, ob unsere Annahme zulässig ist. Aus den Lagerungs-Verhältnissen würde sich auch ergeben, ob sich die Kalkstein- und Eisenspath-Lager später in die, von den zersetzten und zum Theil weggeführten Schiefern zurückgelassenen Räume absetzen konnten. Jeden Falls mufste der Absatz aufser Berührung mit der Luft, d. h. zwischen schon vorhandenen Schichten erfolgen, weil sonst das Eisen sich nicht als Carbonat, sondern als Oxydhydrat abgesetzt hätte.

Der Umstand, dafs sich das brennbare Gas nur dann entwikkelt, wenn die Kalkstein-Lager in der Nähe sind, dürfte vielleicht mit der so gewöhnlichen Zerklüftung derselben zusammenhängen, indem das im Schiefer sich bildende Gas in den Klüften des Kalksteins sich anhäuft und aus den Gesteins-Absonderungen hervorströmt.

Digitized by Google

Stollen bei *Gennweiler* im *Saarbrücker* Steinkohlen-Gebirge ergab, dafs auch in diesem Gesteine das Eisen, wenn nicht ausschliefslich, doch gröfstentheils als Oxydul vorhanden ist. Als es mit kochender Salzsäure in einem verschlossenen Gefäfse behandelt wurde, gab Kaliumeisencyanid in der abfiltrirten Auflösung einen tief blauen, und Aetzammoniak einen im Momente des Niederfallens so sehr wenig schmutzig grün gefärbten Niederschlag, als man ihn aus einem künstlich dargestellten Eisenoxydulsalze nur erhalten kann. Diese geringe, in das schmutzig Grüne sich ziehende Färbung rührt gewifs theils von der, während des Filtrirens unvermeidlichen, theilweisen höheren Oxydation, theils von einem ochergelben Anfluge des Schieferthons auf den Schieferungsflächen her. Im ganz unveränderten Zustande enthält dieses Gestein gewifs nur Eisenoxydul. In welcher Verbindung es sich befindet, bleibt einer weiteren Untersuchung vorbehalten. Bemerkenswerth ist, dafs es durch kochende Salzsäure in kurzer Zeit aufgelöst wurde, während die grünen Körner aus der Kreide zum Theil nicht einmal durch Königswasser angegriffen werden (S. 811). Der Rückstand, nach der Behandlung des Schieferthons mit Salzsäure und nach dem Auswaschen mit Wasser, war fast völlig entfärbt, so dafs nur noch Spuren von Eisen zurückgeblieben sein konnten. Der Rückstand hingegen, den grüner Thonschiefer aus der Grauwacken-Gruppe, nach anhaltender Behandlung mit Salzsäure zurückläfst, ist immer noch grün: zum Beweise, dafs die Verbindung des Eisenoxyduls in diesem bei weitem schwieriger zersetzt wird, als die in jenem Schieferthone. Sollte dieſs vielleicht davon herrühren, dafs das Eisenoxydul in letzterem erst durch die reducirende Wirkung der organischen Materie aus Eisenoxyd entstanden ist? — Nur durch genaue Untersuchungen der Schieferthone von verschiedenem Vorkommen, welche dem zweiten Bande vorbehalten bleiben, läfst sich diese wichtige Frage beantworten.

Absätze im Meere durch organische Thätigkeit.

Dafs die niedrigen Inseln im Weltmeere, wenigstens ihrem sichtbaren Theile nach, nichts anderes sind, als das Werk des wunderbaren Baues der Korallenthiere, und defshalb mit

Digitized by Google

Recht den Namen *Korallen-Inseln* führen, ist eine unbestreitbare Thatsache. Zwar nur eine Eigenthümlichkeit des *indischen* und des *stillen Oceans*, ist jedoch das ungeheure Areal, welches sie einnehmen, kaum zu schätzen. Das Korallenriff an der Westseite von *Neu-Caledonia* nimmt eine Länge von 400, das grofse *Australische* eine Länge von fast 1000 engl. Meilen ein. Millionen Menschen leben auf den verwitterten kalkigen Knochengerüsten jener Thiere. Sollten auch die Massen, welche die Korallenthiere aufbauen, durchschnittlich nur eine Mächtigkeit von 25 bis 30 Fufs haben: so hat doch Capitain Belcher auf einer Koralleninsel 45 Fufs tief gebohrt, ohne das er durch die Korallenmasse gekommen ist. Darwin zweifelt nicht, dafs jene Thiere unter günstigen Umständen Massen von bedeutender Höhe auf einander thürmen können: Pfeiler und ringförmige Riffe einiger Koralleninseln, die mit senkrechten Wänden bis 300 F. tief hinabgehen, zeigen diefs *).

Solche, weniger durch ihre Dicke, als durch ihre Ausdehnung imponirende Schichten, welche gröfstentheils aus kohlensaurem Kalke bestehen (S. 745), wünscht man mit dem im Meerwasser vorkommenden kohlensauren Kalke zu vergleichen. Man wundert sich, nach den Analysen des Meerwassers von A. Vogel und anderen Chemikern, nur $\frac{1}{100000}$ kohlensauren Kalk als mittleren Gehalt darin zu finden, also nur $\frac{1}{10}$ von dem, was Wasser aufzulösen vermag (S. 379). Man begreift nicht, wie eine Substanz aus einer Auflösung, die so weit vom Sättigungspuncte absteht, ohne vorhergegangene bedeutende Concentration durch Verdunstung, sich abscheiden könne. Da indefs diese Abscheidung in den Korallen-Bänken und in den zahllosen Muschelthieren vor unseren Augen erfolgt, die Thatsache also feststeht, wenn auch die Erklärung schwierig ist: so kann es wenigstens nicht mehr auffallen, dafs wir uns bemüht haben, aus dem geringen Gehalte des Magnesiasilicats in Quellwassern, Umwandlungen und neue Bildungen im Gebirgsgesteine zu erklären, denen, was Grofsartigkeit betrifft, gewifs die Korallen-Bänke an die Seite gesetzt werden können? —

Man wird nicht erwiedern, die Massen-Verhältnisse zwi-

*) Poggend. Annal. Bd. LXIV. S. 563 ff.

schen dem Wasser des *Oceans* und den durch das Gebirgsgestein filtrirenden Gewässern seien zu ungleich, als dafs man einen Vergleich zwischen beiden ziehen könnte. In 10000 Jahren fällt auf die Erde durchschnittlich ein Meer von 30000 F. Tiefe nieder; fliefsen $\frac{2}{3}$ davon oberflächlich ab, und dringt nur $\frac{1}{3}$ davon ein, so kommt während eines solchen Zeitraums doch noch ein Meer von 10000 F. Tiefe mit demjenigen Theile eines Gebirges in Berührung, der über die benachbarte Thalsohle hervorragt. Welcher Unterschied bleibt nun zwischen jenen Korallen-Inseln und den Umwandlungen und neuen Bildungen im Gebirgsgesteine? — Kein anderer, als dafs dort Thiere es sind, welche dem Meerwasser den sparsam verbreiteten kohlensauren Kalk entziehen, daraus ihre Knochengerüste bilden und die Korallenbänke aufbauen, während hier, durch die Wirkungen der chemischen Verwandtschaft in der unorganischen Natur, von den Gewässern aufgenommen wird, was sie auflösen können, und durch Austausch mit anderen Stoffen das Aufgenommene ganz oder theilweise anderwärts wieder abgesetzt wird. Dort, in den Organen der Thiere, ist der Heerd der Bildung ringsumher von der Flüssigkeit umgeben, welche das Material hierzu liefert. Hier, im Gebirgsgesteine, dringt die Flüssigkeit ohne Unterbrechung in den Heerd der Umwandlungen, Fortführungen und neuen Bildungen. Hier wie dort sind ungeheure Zeiträume erforderlich, um mit geringen Mitteln grofsartige Wirkungen hervorzubringen. Während aber in hunderttausenden von Jahren die Korallenthiere ihre Bauwerke vollenden, gehen auch diejenigen grofsartigen Metamorphosen in der Erdrinde von Statten, welche, wie jene, Wirkungen auf nassem Wege sind.

Solche Betrachtungen dringen sich zunächst auf, wenn wir das, was vor unseren Augen von Statten geht, mit dem vergleichen, was vor uns von Statten gegangen ist.

Nirgends zeigt sich der wichtige Einfluſs des organischen Reichs auf das unorganische auf eine bewunderungswürdigere Weise, als bei der Abscheidung des Kalkes aus dem Meere. Die zahllosen Seethiere, welche theils um sich herum, theils in ihrem Innern ein kalkiges Steingerüst bilden, sind es, welche das Gleichgewicht erhalten, aber auch die Meerespflanzen nehmen hieran Theil.

Digitized by Google

Könnte es zweifelhaft sein, dafs die Korallenthiere nur aus dem im Meerwasser aufgelösten kohlensauren Kalke ihr Steingerüste bauen: so würde Ehrenberg's Beobachtung *), dafs er da, wo das Meerwasser häufig durch beweglichen Sand getrübt wird, nie Korallen gedeihen sah, sondern nur im klarsten und reinsten Seewasser, diesen Zweifel völlig beseitigen. Mehrfache Beobachtungen früherer Naturforscher und ebenso die späteren Darwin's **) haben dasselbe erwiesen. Letzterer beschreibt eine Korallenbank an der Westseite von *Mauritius* (*Bourbon*), welche diese Insel umgiebt, und die, obwohl im Ganzen zusammenhängend und leidlich wohl begränzt, doch allemal dort unterbrochen ist, wo sich gegenüber ein Flufs in den Canal ergiefst. Er betrachtet diefs als eine offenbare Folge des trüben, unreinen oder salzlosen Wassers, welches der Flufs ins Meer führt und das die Zoophyten nicht lieben.

Diefs ist unstreitig eine wichtige Bemerkung, weil sie eine einfache Ursache für Unterbrechungen in Korallen-Riffen angiebt, woraus sich weitere Folgerungen ableiten lassen.

Es ist wohl zu begreifen, wie in der Regel die organischen Reste häufiger werden, wo Kalklager auftreten, wenn Organismen es sind, welche diese hervorgebracht haben. Kommen auch Kalksteine vor, welche beinahe versteinerungsleer sind: so dürfen wir nicht vergessen, dafs Ehrenberg's Untersuchungen mikroskopische Thierchen kennen lehrten, welche vielleicht in allen Kalkschichten, in denen wir mit blofsen Augen Versteinerungen nicht mehr wahrnehmen, die Abscheidung des kohlensauren Kalks bewirkt haben können. Darnach bestehen viele, wahrscheinlich alle *europäischen* Kreidefelsen aus mikroskopischen, dem blofsen Auge meist ganz unsichtbaren, schneckenartigen Korallenthierchen mit Kalkschalen, und aus anderen mit Kieselschalen von $\frac{1}{24}$ bis $\frac{1}{144}$ Linie Gröfse ***).

Bei der Mächtigkeit und Ausdehnung der Kreideformation, ergiebt sich in diesem bedeutenden Kalkstein-Absatze

---

*) Poggend. Annal. XLI. S. 269.

**) Ebend. Bd. LXIV. S. 572.

***) Ehrenberg in Poggend. Annal. Bd. XLVII. S. 502.

Digitized by Google

der Einfluſs des organischen Lebens auf die Meeres-Bildungen in grofsem Maafsstabe zu erkennen.

Die Spuren ähnlicher Verhältnisse sind unter Mitwirkung Zeuschner's bis in den Oolithenkalk von *Krakau*, und unter Mitwirkung v. Helmersen's sogar bis in den Bergkalk *Ruſsland's* verfolgt worden *).

Leop. v. Buch **) vergleicht den *deutschen Jura* in *Schwaben* und *Franken*, der eine ununterbrochene Fortsetzung des *Jura* der *Schweiz* ist, seiner Form und Lagerung nach mit dem grofsen Korallen-Riffe, das *Neuholland* in einer Ausdehnung von mehr als 200 *deutschen* Meilen umgiebt. Man könnte daher diesem, wie jenem, gleiche Entstehungsart zuschreiben. Wir kommen darauf im zweiten Bande wieder zurück.

Betrachten wir, welche unter den sedimentären Kalkstein-Formationen, möglicher Weise, von Korallenthieren, wie sie gegenwärtig noch ihre merkwürdigen Bauten ausführen, herrühren können.

Die lebenden sowohl als todten Korallenstämme, bilden, nach Ehrenberg's Beobachtungen ***), im *rothen Meere* nirgends über einander gehäufte hohen Lagen, sondern nur einen einfachen Ueberzug der meisten unterseeischen Felsen. Oft betrug die Höhe der Korallenschicht nur 1 bis 2 Fufs, nirgends, so weit es sich erkennen liefs, mehr als $1\frac{1}{2}$ Klafter, je nach der Gröfse der einzelnen Blöcke. Die Mächtigkeit, welche Quoy und Gaimard den Korallenlagen im Allgemeinen geben, nämlich 25 bis 30 Fufs, scheint daher für das *rothe Meer* noch um das Doppelte zu grofs. Aufmerksame Betrachtung der eigenthümlichen Structur der einzelnen Formen der Korallenthiere zeigt deutlich, dafs alle die, welche hauptsächlich Steinmassen bilden, gar nicht im Stande sind, feste Wände aufzubauen, um sich vor der Brandung zu schützen, wie es Forster sich dachte. Die Korallenthiere leben nicht in steinernen Röhren, und bauen nicht, wie Termiten oder Wespen, ein sie schützendes gemeinschaftliches Haus

*) Ebendas. Bd. LIV. S. 437.

**) Ebendas. Bd. XL. S. 638.

***) Ebendas. Bd. XLI. S. 1 ff. und S. 243 ff.

oder Nest. Auch sind sie nicht, wie die Austern, durch Steindeckel geschützt; sondern sämmtliche wahre und einflufsreiche Steinkorallen tragen den weichen Thierkörper aufserhalb, und das baumartige oder kugelartige Steingerüst bildet die innern Knochen oder den unteren Fufs. Zwar leben die Orgelkorallen durch ihre Stein-Epidermis gleichsam in steinernen Futteralen; allein gerade diese lieben nicht die stärkste Brandung, und sind auch zarter und zerbrechlicher, als viele andere, und von geringerer Gröfse. Die lebenden Korallen gehen im *rothen Meere* nicht bis in grofse Tiefe. Schon bei 6 Klafter Tiefe fand Ehrenberg keine mehr, obwohl der weniger tiefe Rand der Inseln oder nahe Riffe deren sehr viele enthielten. Sie steigen also nicht vom tiefen Boden bis dicht unter die Meeresoberfläche empor. Endlich sind die Inseln des *rothen Meeres* überall weit deutlicher im Abnehmen als im Zunehmen an ihrer Oberfläche. Ehrenberg schliefst seinen interessanten Aufsatz mit der Bemerkung, *dafs* die Korallen im *rothen Meere* zwar nicht als Schöpfer neuer Inseln, wohl aber als bewundernswerthe Erhalter erscheinen.

Wenden wir uns zu den zahllosen Korallen-Inseln im *indischen* und *australischen Ocean*, worüber wir seit 1605, durch eine grofse Zahl von Seefahrern, zum Theil in das Wunderbare schweifende Nachrichten erhalten haben, und die neuerdings Darwin *) zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung erwählt hat.

Nur diejenigen Thatsachen und Vermuthungen, welche sich auf die Möglichkeit beziehen, dafs die mächtigsten Kalkgebirge Bauten der Korallenthiere sein können, heben wir hervor; alles Uebrige lassen wir an diesem Orte zur Seite liegen. Daher sind es auch mehr die *Korallenbänke*, die sich den Küsten von Festländern und gröfseren Inseln meist dicht anschliefsen, sie umzäunen oder einfassen, so wie die *Korallenriffe*, welche Festländer und Inseln in mehr oder weniger grofsem Abstande von der Küste dammförmig einschliefsen oder umgeben, denen wir unsere Aufmerksamkeit zuwenden. Die eigentlichen Korallen- oder Lagunen-Inseln (*Atolle*, wie

*) The structure and distribution of Coral Reefs etc. London 1842. im Auszuge in Poggend. Annal. Bd. LXIV. S. 563 ff.

Digitized by Google

sie von den Bewohnern des *indischen Oceans* genannt werden) liegen, als solche, aufser dem Kreise unserer dermaligen Betrachtungen.

Nach allen bisherigen Beobachtungen kommen diese *Atolle* nur im *indischen* und *stillen Oceane* vor, nicht im *atlantischen*. Auch die Bänke und Riffe finden sich nicht überall, wo man, nach örtlichen und klimatischen Verhältnissen sie erwarten sollte. Die ersteren kommen in den tropischen Meeren beider Hemisphären vor. Die völlige Abwesenheit der Korallenbänke und Riffe an den Westküsten *Amerika's* und *Afrika's* mufs einen andern Grund haben, als blofs die Temperatur-Verhältnisse, besonders da, namentlich im *Golf* von *Panama*, lebende Korallen vereinzelt vorkommen.

Wo die Küste steil und sogleich sehr tief ins Meer hinabgeht, finden sich keine Korallenbänke, weil dort den Zoophyten für ihren Bau die nöthige Unterlage fehlt. Wo sie sehr flach ins Wasser einschiefst, verlieren die Bänke den Character einer Umzäunung, erscheinen als abgesonderte, unregelmäfsig zerstreute Flecke, oft von bedeutendem Areal.

Der unmittelbare Bau der Korallenthiere erhebt sich nicht über die Oberfläche des Meeres, da diese Thiere aufserhalb des Wassers nicht zu leben vermögen. Durch die Brandung des Meeres werden aber kleine und grofse Stücke, bis zu 6 Fufs Länge und 3 bis 4 Fufs Dicke, von dem Korallengerüste losgerissen und auf das Riff gewälzt. Dazu gesellen sich zerstückelte und zerriebene Muschelschalen, Fischknochen, Seethiergehäuse und erdige Substanzen, welche von den Wellen in die Zwischenräume der Korallenstöcke hineingespült werden und zu einer Breccie verkitten. Aber immer ist die Höhe solcher Riffe oder Inseln nur gering; selten ragen sie zur Fluthzeit mehr als 6 bis 12 Fufs aus dem Wasser hervor.

Darwin spricht sich dahin aus, dafs die Korallen am besten im offenen, stets bewegten Meere gedeihen, wohl aus dem einfachen Grunde, weil dieses ihnen die meiste Nahrung (hauptsächlich kohlensauren Kalk) zuführt, welche sie, wie alle, an ihren Wohnsitz gebannten Thiere, nicht aus weiter Ferne holen können. Könnten sie, wenigstens gewisse Arten, nicht der Gewalt der Wogen und Brandungen durch ihre Lebenskraft widerstehen: so wäre nicht einzusehen, was dem

Digitized by Google

ganzen Baue Halt und Festigkeit geben sollte. Der ganze Unterbau eines *Atolls* an seiner Aufsenseite ist nicht aus einer todten Masse aufgemauert, sondern aus den starken kräftigen Gerüsten von Thieren, die während des Baues lebten, wenn sie auch jetzt zum Theil erstorben sind.

Die Annahme Forster's und anderer Naturforscher, dafs die Korallenthiere ihren Bau aus unergründlichen Tiefen bis zur Meeresfläche heraufführen, entbehrt jeden Beweises. Schon defshalb ist diefs nicht möglich, da Thiere, gewöhnt an ein tropisches Klima, in einer Tiefe von etwa 2000 Fufs, in welcher selbst unter dem Aequator nur 4° R. herrscht, nicht leben können.

Die riffebauenden Korallenthiere sind nicht im Stande, in einer gröfseren, als in etwa 200 Fufs Tiefe zu leben. Gleichwohl hat man sie, im abgestorbenen Zustande, sowohl an der Aufsenseite der Atolle, als in submarinen, ganz *todten Riffen* in viel bedeutenderer Tiefe angetroffen. Diese und ähnliche Betrachtungen führten Darwin zu der Ansicht, dafs eine weit ausgedehnte Region der *australischen* Welt im Sinken begriffen war und noch ist.

Sinkt eine Insel, welche so flach abfallende Küsten hat, dafs Korallenthiere sichere Unterlagen für ihren Bau an ihr finden: so bleibt ihre Oberfläche fortwährend unter Wasser; diese Thiere können ihren Bau immer fortsetzen, und nach und nach Korallenriffe bilden, welche aus grofser Meerestiefe auftauchen.

Da Hebungen, sei es ruckweise, bei Erdbeben, (Küste von *Chili*) oder nach und nach, (nördlicher Theil von *Schweden*) Thatsachen sind; Hebungen an einer Stelle aber Senkungen an einer anderen voraussetzen: so spricht dieser Umstand zu Gunsten von Darwin's Hypothese. Ueberdiefs sind bereits für verschiedene Gegenden Senkungen mehr oder weniger gut nachgewiesen (Westküste von *Grönland*, ein Theil des südlichen *Schwedens*, Küsten von *Dalmatien, Syrien* und *Kleinasien* u. s. w.) *).

*) Vergl. Poggend. Annal. a. a. O. S. 598. Gegen Darwin's Ansichten erhob Capitain Wilkes, der eine wissenschaftliche *amerikanische* Expedition nach dem Südpole commandirte, Einwen-

Darwin sucht durch Specialitäten des Korallenbaues seine Theorie zu rechtfertigen, und Beweise für das merkliche Wachsen der Korallengebilde aufzufinden. Wie die Korallen-Inseln jetzt sind, waren sie im Allgemeinen vor 250 Jahren, als die Europäer sie zu beachten anfingen. Den angeführten Beobachtungen Ehrenberg's, dafs die Inseln im *rothen Meere* im Abnehmen begriffen seien, fügt er ähnliche hinzu. Gleichwohl glaubt er in diesen Thatsachen keinen Einwand gegen seine Theorie zu erblicken, indem wir noch viel zu wenig von den, zum Wachsen der Korallenstöcke erforderlichen Bedingungen wissen, als dafs wir schon zu beurtheilen vermöchten, welche Umstände es begünstigen und welche es unterdrücken.

Zu Gunsten des wirklichen Wachsens der Korallenstöcke führt Darwin unter andern an, dafs die Bewohner auf dem *Keeling-Atoll* im *indischen Meere*, zehn Jahre vor seinem Besuche dieser Insel, einen Schoner gebaut hatten, und um denselben von der Lagune in das Meer zu bringen, genöthigt waren, mit Brecheisen durch das Riff einen Canal zu machen, welchen er von lebenden Korallen fast gänzlich wieder ausgefüllt fand. Ebenso berichtet er, dafs ein gestrandetes Schiff, nach 50 Jahren, ganz mit Korallen incrustirt war. In einem anderen war der Kupferbeschlag schon nach 20 Monaten mit einer 2 Fufs dicken Korallenschicht bekleidet. Dasselbe ist von Ankern bekannt, die jahrelang in der See gelegen hatten.

Nach Darwin's Theorie würde wohl zu begreifen sein, wie Kalkgebilde von tausenden von Fufs Mächtigkeit, gleich denen unsers *Jura*, das Werk von Korallenthieren sein können, wenn das Sinken eines Riffs während grofser Zeiträume fortdauert, und während derselben die Thiere fortbauen. Die Ausdehnung unserer Kalkgebirge kann kein Hindernifs in der

---

dungen. Nach sorgfältigen Untersuchungen der Korallen-Inseln und Riffs, welche die hohen vulkanischen Inseln umgeben, konnte er sich nicht überzeugen, dafs diese grofsartigen Bildungen die Arbeit von Zoophyten seien. Im L'Institut 1845. No. 587, woraus diese Notiz entlehnt worden, sind indefs diese Einwendungen so unvollständig mitgetheilt, dafs man daraus nicht entnehmen kann, worauf Wilkes eigentlich fufst.

Digitized by Google

Erklärung sein; denn der *Jura* hat z. B. nur $\frac{3}{4}$ von der Längen-Ausdehnung des Korallenriffs, welches *Neuholland* umgiebt? — Der Umstand, dafs sich die Korallen-Inseln seit 250 Jahren nicht verändert haben, kann kein Gewicht haben; denn was sind $2\frac{1}{4}$ Jahrhunderte gegen die grofsen geologischen Perioden? — Und der Absatz einer Kalkschicht, wie das *Juragebirge*, der entschieden aus dem Meerwasser, aus einer Flüssigkeit erfolgen mufste, die nur $\frac{1}{100000}$ kohlensauren Kalk enthält, fordert gewifs einen grofsen Zeitraum.

Nehmen wir beispielsweise an, die Senkung jener Korallen-Inseln habe eben so viel betragen, wie die Hebung *Schweden's* in der Jetztzeit beträgt: so würden jene in 250 Jahren erst um 10 Fufs gesunken sein. Eine solche langsame Senkung hätte aber, wegen der Unvollständigkeit der Nachrichten, seit die Europäer jene Korallen-Inseln zu beachten angefangen haben, der Beobachtung leicht entgehen können. Gleichwohl würde dadurch in 70422 Jahren ein Korallenriff von 3000 F. Mächtigkeit entstanden, und es würde nur nöthig gewesen sein, dafs die Korallenthiere jährlich $\frac{1}{2}$ Zoll hoch aufgebaut hätten. Was sind aber 70000 Jahre gegen geologische Perioden, in denen man nach Millionen zu rechnen pflegt? — Könnten wir nicht eine noch viel geringere Senkung und mithin ein noch viel geringeres Aufbauen annehmen? —

Verschiedene Erscheinungen, welche unsere Kalkgebirge zeigen, so ihr oft unterbrochener Zusammenhang und der Umstand, dafs die Ursachen, welche z. B. den Grauwackenkalkstein hervorbrachten, während der Bildung der Grauwacke selbst nicht wirksam sein konnten u. s. w., würden sich aus dem gleichsam sporadischen Vorkommen der Korallenbänke und Riffe erklären.

Wir haben auf die Thatsache, dafs die Korallenthiere nur im klarsten und reinsten Seewasser bauen, schon in anderer Beziehung Gewicht gelegt. Nicht weniger wichtig ist dieser Umstand hinsichtlich der Lagerung des Kalks auf Sedimenten von mechanischer Bildung. So lange, als z. B. die Grauwacke aus den im Meerwasser schwebenden feinen Theilchen abgelagert wurde, hätte durch Korallenthiere kein kohlensaurer Kalk abgesetzt werden können. Als aber der mechanische Niederschlag sein Ende erreicht hatte, das Meer

klar geworden war, konnte, wenn die übrigen Bedingungen vorhanden waren, der chemische Absatz durch organische Thätigkeit erfolgen. Wurden später wieder mechanisch schwebende Theilchen herbeigeführt, so begann abermals der mechanische Absatz.

Auch von chemischer Seite erhalten wir Bestätigung, dafs manche Absätze kohlensauren Kalks aus reinem, klaren Meerwasser erfolgt sein müssen. So fand Bucholz in feiner, nicht sandiger Kreide eine so geringe Beimengung von Thonerde, Eisenoxyd und Salzsäure, dafs er ihre Zusammensetzung mit der des Doppelspaths und des körnigen Kalksteins für identisch hielt *). Im graulichweifsen *Rüdesdorfer* Kalkstein fand Simon **) nur 2,87 Proc. Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd; in anderen Abänderungen stieg freilich deren Menge auf 9 bis 13 Proc. Die Analyse sedimentärer Kalksteine aus verschiedenen Formationen und Fundorten würde vielleicht in Beziehung auf die Umstände, unter denen ihre Bildung erfolgt ist, sehr interessante Resultate liefern.

Endlich liefsen sich vielleicht die von Leop. von Buch hervorgehobenen canalartigen Thäler, welche die Kette des *Jura* vier oder fünfmal durchschneiden, und die tiefen Buchten und Einschnitte mit der erwähnten Korallenbank an der Westseite von *Mauritius*, welche ebenfalls an mehreren Stellen, in Folge der sich gegenüber mündenden Flüsse unterbrochen ist, in Parallele stellen. Jene Einschnitte im *Jura* könnten von derselben Ursache, von Flüssen herrühren, welche sich an diesen Stellen in den Canal, zwischen dem ehemaligen grofsen Korallenriffe und dem festen Lande ergossen, trübes oder salzloses Wasser zugeführt, und dadurch hier die Bauten der Zoophyten unterbrochen hätten.

So sehr alle diese Verhältnisse mit der Ansicht übereinstimmen, dafs ein Kalkgebirge, wie der *Jura*, das Werk der Korallenthiere gewesen sein könnte: so dürfen wir doch einen Umstand nicht verhehlen, der seiner Erklärung noch entgegensieht. Wenn wir auch noch während der grofsen sedimentären Periode, von der Bildung der Grauwacke bis zu

*) Gehlen's neues Journ. Bd. IV. S. 416.

**) Ebendas. S. 428.

Digitized by Google

der der Kreide, eine fortdauernde Abkühlung der Erdoberfläche mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen, wenn wir sogar für die der Steinkohlen-Formation vorausgegangene Periode ein Tropenklima in unsern Gegenden voraussetzen können: so war doch gewifs zur Zeit der Bildung des Jurakalkes die Temperatur unter die der Tropen herabgesunken. Es entstände daher die Frage, ob diese Temperatur noch hoch genug für den Bau der Korallenthiere war? —

Man möchte geneigt sein, über diese Schwierigkeit hinweg zu gehen, weil sich die Temperatur zur Zeit der Bildung des Oolithenkalks überhaupt nicht berechnen läfst, und weil es Korallenthiere gegeben haben kann, welche in einer niedrigeren Temperatur, als die heutigen, leben konnten. Man möchte sich um so mehr von diesen Schwierigkeiten abwenden, da noch bei weitem gröfsere uns entgegentreten, wenn wir die sedimentären Kalkstein-Gebilde als rein chemische Absätze aus dem Meere betrachten wollen.

Wie dem auch sei, ob es Korallenthiere oder andere vielleicht mikroskopische Thierchen waren, welche die Bildung des Oolithenkalks und anderer sedimentären Kalksteine veranlafst haben, ob es unter den letzteren solche gegeben hat, welche, unabhängig von der niedren Temperatur des Meerwassers, aus grofsen Tiefen bis zur Meeresfläche aufbauen konnten: (in welchem Falle bei solchen Bildungen zu allmähligen Senkungen nicht Zuflucht genommen zu werden brauchte) jeden Falls ist die Abscheidung des im Meerwasser aufgelösten kohlensauren Kalkes auf rein chemischem Wege, schwierig zu begreifen.

Keine der Bedingungen, unter welchen Abscheidung des kohlensauren Kalkes aus Gewässern erfolgt, findet im offenen Meere statt. Aus *Carlsbad's* heifsen Quellen, welche 3 Mal so viel kohlensauren Kalk, als das Meerwasser enthalten, scheidet sich der Sprudelstein ab, weil das Wasser bei seiner hohen Temperatur von 60° R. die Kohlensäure, welche das Carbonat in Auflösung hält, unter dem gewöhnlichen Luftdrucke nicht zurückhalten kann. Aus kalten Quellwassern setzt sich der kohlensaure Kalk als Kalksinter ab, wenn sie stagniren, und Kohlensäure und Wasser sich allmählig verflüchtigen. Stagniren sie nicht, fliefsen sie rasch ab, gelangen sie in Bäche

Digitized by Google

und Flüsse, wo sie durch deren Gewässer verdünnt werden: so kann kein Absatz erfolgen.

Einfache Beobachtungen, welche gewöhnliche Brunnenwasser zulassen, zeigen, welche Bedingungen im Meere stattfinden mufsten, wenn sich aus demselben kohlensaurer Kalk absetzen sollte.

Der Brunnen im hiesigen chemischen Laboratorium, welcher, wie alle in *Bonn*, sein Wasser vom *Rhein* empfängt, hält 0,0275 Proc. kohlensauren Kalk, mithin 2¾ Mal so viel, als wir durchschnittlich für das Meerwasser angenommen haben. Der Wasserspiegel liegt ungefähr 58 Fufs unter der Oberfläche, das Wasser wird heraufgepumpt; der Brunnen ist leicht bedeckt. Da das Wasser so lange, als der *Rhein* nicht steigt, nur in dem Verhältnisse nachtreten kann, als es heraufgepumpt wird, oder verdunstet: so ist es gröfstentheils als stagnirend zu betrachten.

Es ist bekannt, dafs sich über dem Wasserspiegel tiefer Brunnen manchmal eine Schicht Kohlensäuregas ansammeln kann, die hinabsteigenden Arbeitsleuten schon häufig das Leben gekostet hat. Es würde in diesem Falle von Interesse sein, zu untersuchen, ob sich aus solchem Brunnenwasser kohlensaurer Kalk abgesetzt habe; denn wäre diefs, so hätte sich halbgebundene Kohlensäure verflüchtigt. So lange ein solcher Absatz nicht gefunden wird, kann jene Schicht nur von freier Kohlensäure herrühren, die, neben der halbgebundenen im Wasser vorkommt, und die sich mit dem nachtretenden, den Abgang durch Pumpen und durch Verdunstung ersetzenden, Wasser wieder erneuert. Das Entweichen der freien Kohlensäure kann nur als Folge eines Austausches gegen atmosphärische Luft gedacht werden.

Um zu ermitteln, bei welchem Grade der Concentration, durch Verdunstung in gewöhnlicher Lufttemperatur die Ausscheidung kohlensauren Kalks aus dem Brunnenwasser erfolgt, wurden von dem Obigen 10000 Gran der freiwilligen Verdunstung während der Monate Februar, März und April in einem ungeheizten Zimmer ausgesetzt. Nach zwei Monaten hatte das Wasser angefangen, sich etwas zu trüben und nach drei Monaten hatte die Trübung so weit zugenommen, dafs eine quantitative Bestimmung des Niederschlags vorgenommen

Digitized by Google

werden konnte. Innerhalb dieser Zeit verdunsteten 3236 Gr. Wasser; der Rückstand betrug daher 6763 Gr. Die Verdunstungs-Fläche war 10,5 Quadratzoll preufs. Am Glase hatte sich ein Rand kohlensauren Kalkes krystallinisch abgesetzt. Die ganze Menge dieses und des im Wasser schwebenden kohlensauren Kalks betrug 1,06 Gr. und die im abfiltrirten Wasser zurückgebliebene Quantität 1,05 Gr. *). Mit jenem kohlensauren Kalke hatten sich auch 0,18 Gr. Kieselsäure abgesetzt. Auch die beiden Kalk-Niederschläge gaben mit Salzsäure eine, durch Kieselsäure etwas getrübte Auflösung. Es ist nicht zu zweifeln, dafs diese Kieselsäure sich als Kalksilicat mit dem Kalkcarbonat abgesetzt hatte.

Man sieht hieraus, wie durch Verdunstung des noch nicht vollen Drittels eines Wassers, welches $2\frac{3}{4}$ Mal so viel kohlensauren Kalk, als das Meerwasser durchschnittlich enthält, die Hälfte dieses Carbonats sich abscheidet und *mithin* sehr nahe eben so viel zurückbleibt, als davon im Meerwasser vorhanden ist. Man kann demnach begreifen, wie unser heutiges Meer der Rest eines früheren sein könnte, welches $\frac{1}{3}$ seines Wassers durch Verdunstung verloren hätte, und wodurch eben so viel kohlensaurer Kalk abgesetzt worden wäre, als es dermalen noch enthält.

Ein Verlust des Meeres an Wasser durch Verdunstung ist nicht denkbar, ohne dafs nicht durch die Meteorwasser der Verlust wieder gedeckt wird. Dasjenige Wasser, welches aus der Atmosphäre in das Meer unmittelbar zurückfällt, kommt in demselben Zustande wieder zurück, in welchem es fortgegangen war: nämlich mit der, gleichzeitig mit dem verdunsteten Wasser, entwichenen Kohlensäure. Dasjenige hingegen, welches auf dem Lande niederfällt, führt dem Meere, aufser dieser entwichenen Kohlensäure, kohlensauren Kalk und andere Salze zu. Denkt man sich den Niederschlag der Hydrometeore über die ganze Erdoberfläche gleich verbreitet: so beträgt jenes

*) Das Brunnenwasser enthielt daher im Ganzen 0,0211 Proc. kohlensauren Kalk, folglich 0,0064 Proc. weniger, als in einer ungefähr 12 Jahre früher angestellten Analyse gefunden worden war: ein Beweis, wie selbst gewöhnliche Brunnenwasser für eine Reihe von Jahren einen constanten Gehalt behaupten können.

Digitized by

unmittelbar in das Meer zurückfallende Wasser 3 Mal so viel, als das mittelbar zurückkehrende; $\frac{3}{4}$ der ganzen Verdunstung aus dem Meere ist daher im beständigen Kreislaufe aus demselben in die Atmosphäre und aus dieser wieder zurück in das Meer begriffen und nur $\frac{1}{4}$ des verdunsteten Wassers, welches auf dem Lande niederfällt, kann eine Concentration des aufgelösten kohlensauren Kalkes bewirken.

So sind die Verhältnisse jetzt, wo das Meer eine 3 Mal so grofse Fläche der Erde bedeckt, wie das Land. In früheren Perioden, wo der Umfang des Meeres gegen den des Landes noch viel gröfser, als jetzt war, mufste der Effect der Concentration des Kalkcarbonats durch Verdunstung noch viel geringer, als heut zu Tage gewesen sein; es sei denn, dafs damals die Flüsse mehr kohlensauren Kalk zugeführt haben, als jetzt.

Nehmen wir an, das heutige Meerwasser enthalte so viel kohlensauren Kalk, wie jenes Brunnenwasser: so müfste, nach den Resultaten jenes Versuches, $\frac{1}{3}$ davon verdunsten, wenn sich die Hälfte des darin befindlichen Carbonats ausscheiden sollte. Dem Obigen gemäfs müfsten aber 4 Mal so viel, folglich $\frac{4}{3}$ des ganzen Meeres wirklich verdunsten, wenn das unmittelbar in dasselbe zurückkehrende Meteorwasser compensirt werden sollte. Also eine Wassermasse, $1\frac{1}{3}$ Mal so grofs, als die aller Meere auf Erden müfste den Kreislauf aus demselben in die Atmosphäre und aus dieser wieder zurück in das Meer machen, um ungefähr die Hälfte des kohlensauren Kalkes in demselben zum Absatze zu bringen.

Zeiträume berechnen zu wollen, innerhalb welcher ein solcher Kreislauf vollendet wird, dazu fehlen uns die Data, wenn wir sie nicht ganz willkührlich greifen wollen. Aber so viel sehen wir, dafs wir auf sehr grofse kommen, und doch ist $\frac{1}{2000}$ kohlensaurer Kalk von der Masse des Meerwassers, der sich während jenes Kreislaufes ungefähr absetzen würde, gewifs nur ein geringer Bruchtheil von der Mächtigkeit aller Kalkgebirge in den sedimentären Formationen. Auf nicht minder grofse Zeiträume würden wir übrigens kommen, wenn die Kalk-Sedimente durch organische Thätigkeit gebildet worden sein sollten.

Je öfter wir bei Betrachtung der Vorgänge auf unserer

Digitized by Google

Erde auf grofse Zeiträume geführt werden, desto mehr begreifen wir, wie solche Annahmen nichts weniger, als zu den unbegründeten gehören. Und vergessen wir nicht, dafs während eines Vorganges, der sich nur durch die Annahme grofser Zeiträume erklären läfst, viele andere Processe von Statten gingen, von denen vielleicht nicht mit gleicher Evidenz nachzuweisen ist, dafs sie nur auf langsamem Wege vor sich gehen konnten. Kaum dürfte ein Geolog, von welcher Farbe er auch sein mag, gegen grofse Zeiträume, welche zur Bildung der sedimentären Kalklager erforderlich waren, Erinnerungen zu machen haben; kann er aber mit uns nicht übereinstimmen, wenn wir Umwandlungen bedeutender Gebirgsmassen in Speckstein oder Serpentin blofs aus dem geringen Gehalte erdiger Bestandtheile in den, durch dieselben dringenden Gewässern zu erklären suchen: so wird er wenigstens defshalb nicht widersprechen, weil wir dazu grofse Zeiträume in Anspruch nehmen.

Der Absatz des kohlensauren Kalkes knüpft sich, wie wir gesehen haben, an die Zuführung desselben durch die Flüsse. Nur wenn dieses Carbonat beständig fortgeführt wird, kann es sich aus einem Meere, welches so viel davon enthält, wie jenes Brunnenwasser, abscheiden.

Müssen aber, könnte man sagen, so bedeutende Wassermassen, wie die, worauf wir gekommen sind, verdunsten, wenn sich Absätze bilden sollen? — Können nicht solche Absätze durch Verflüchtigung der Kohlensäure mit dem verdunstenden Wasser erfolgen? — Wir haben schon bemerkt, dafs die Kohlensäure, die sich mit demjenigen Wasser verflüchtigt, welches als Meteorwasser unmittelbar in das Meer wieder zurückfällt, mit demselben wieder zurückkehren müsse. Vergessen wir überhaupt nicht, dafs die Verflüchtigung der Kohlensäure aus dem Meere nur ein Kreislauf ist. Zwischen dem Meere und der Atmosphäre hat sich gewifs schon längst ein Gleichgewicht hergestellt, welches den relativen Bestandtheilen der letzteren und dem Absorptions-Vermögen des ersteren für die verschiedenen Gase in der Atmosphäre entspricht. Es können sich nur diejenigen Gase aus dem Meere verflüchtigen, die ihm durch das Wasser der Flüsse zugeführt werden, oder welche in Folge der Respirations- und Fäulnifs-Processe in demselben entste-

Digitized by

hen. Dadurch ändert sich aber nicht der stationäre Kohlensäure-Gehalt des Meerwassers.

Vogel trieb aus dem Meerwasser vom *atlantischen Ocean* und vom *Canal* durch Kochen 0,023 Proc. Kohlensäure aus, während das Kalk- und Magnesia-Carbonat zusammen nur 0,020 ausmachten. Jene betrug daher mehr, als das Doppelte von dem, was diese zur Umwandlung in Bicarbonate forderten. Auch im *mittelländischen Meere* war die Kohlensäure im Ueberschusse vorhanden. In diesen drei Meeren war daher, aufser der halbgebundenen Kohlensäure, welche die Carbonate auflöslich machte, noch freie Kohlensäure vorhanden. Letztere müfste sich mithin aus dem Meerwasser erst gänzlich verflüchtigen, ehe erstere zur Verflüchtigung käme. Da in einer so grofsen Wassermasse, wie im Weltmeere, stets ein Gleichgewichts-Zustand vorausgesetzt werden mufs, indem die Schwankungen in der Temperatur und im Drucke der atmosphärischen Luft viel zu unbedeutend sind, als dafs sie im Gasgehalte des Meerwassers eine merkbare Veränderung herbeiführen können: so wird jede Analyse des Wassers des Oceans, sie mag zur Winter- oder zur Sommerzeit, bei hohem oder niederem Barometerstande angestellt werden, ein normales Verhältnifs seiner Bestandtheile liefern. Wir können daher nicht anstehen, jene freie Kohlensäure im Meerwasser für einen wesentlichen Bestandtheil zu halten, und so lange dieser gegenwärtig ist, kann ohne Verdunstung keine Abscheidung des kohlensauren Kalks aus dem Meere stattfinden.

Diefs sind die dermaligen Zustände des Meerwassers in Beziehung auf seinen Gehalt an kohlensaurem Kalke und an freier Kohlensäure. Könnte aber nicht in früheren Perioden, zur Zeit der Bildung der grofsen Kalklager, welche wir in allen sedimentären Formationen von der Grauwacke bis zu den neuesten Bildungen finden, das Meerwasser bei weitem mehr kohlensauren Kalk enthalten haben, wie heut zu Tage? — Die Menge der Kalklager nimmt im Allgemeinen von der Grauwacke bis zur Kreide-Bildung fortwährend zu. Man könnte diefs als eine Folge der Abnahme des kohlensauren Kalkes im Meerwasser halten; aber es ist leicht zu zeigen, dafs ein solcher Zusammenhang nicht stattfinden kann.

Hätte das Meerwasser zur Zeit der Bildung des Grau-

wacken-Kalksteins so viel kohlensauren Kalk enthalten, wie jenes oft genannte Brunnenwasser, oder gar noch mehr: so hätte sich dieses Carbonat, wie gezeigt worden, nur abscheiden können, wenn sich die Flüsse, wie heut zu Tage, mit mehr oder weniger kohlensaurem Kalke beladen, in das Meer ergossen hätten. Es ist klar, dafs der auf solche Weise erfolgte Absatz von kohlensaurem Kalke so lange gedauert haben würde, als die Flüsse dieses Carbonat zugeführt hätten.

So verhält es sich aber nicht. Die Bildung des Grauwacken-Kalksteins war eine geschlossene: gewöhnlich sind Gesteine über demselben abgesetzt worden, ähnlich denen, welche unter ihm liegen. In vielen Gegenden kommen in der Regel mehrere solcher Kalksteinlager vor; in anderen fehlen sie.

Ein solcher Wechsel in den, auf rein chemischem Wege von statten gegangenen Kalkstein-Bildungen liefse sich nur erklären durch die Annahme, dafs die Flüsse gewissen Theilen des Meeres kohlensauren Kalk bald zugeführt, bald nicht, anderen niemals zugeführt hätten. Setzen wir alle diese verwickelten und schwierig zu begreifenden Verhältnisse voraus; war also in allen folgenden sedimentären Perioden die Zuführung des kohlensauren Kalkes stets so lange unterbrochen, als andere und zwar mechanische Absätze, Thon oder Sand, aus dem Meere statt hatten: so ist doch klar, dafs der letzte Absatz eines Kalk-Lagers ein Meerwasser hätte zurücklassen müssen, welches eben so viel kohlensauren Kalk, wie vor dessen Absatz enthalten hätte; denn nur das, was die Flüsse zugeführt haben, hätte zum Absatze kommen können.

Man sieht, die Annahme, das Meer habe zur Zeit der Bildung des Grauwacken-Kalksteins oder in irgend einer früheren sedimentären Periode mehr kohlensauren Kalk, als heut zu Tage enthalten, ist nicht statthaft; es sei denn, die jüngsten sedimentären Kalksteine wären durch organische Thätigkeit gebildet worden.

Sind aber die jüngsten sedimentären Kalksteine, wie die mächtigen Kreide-Lager, solche Bildungen durch Organismen: so kann die Möglichkeit nicht bezweifelt werden, dafs die älteren, wenn sie zum Theil auch viel mächtiger, als die Kreidelager sind, dieselbe Entstehung haben können.

Digitized by Google

Wie heut zu Tage, so führten auch in der ganzen sedimentären Periode die Flüsse ununterbrochen fort kohlensauren Kalk dem Meere zu. Nicht blofs die älteren Kalkstein-Lager, welche sich bereits aus dem Meere erhoben hatten, sondern auch die krystallinischen Gebirge lieferten, in Folge allmähliger Zersetzung ihrer Kalk-haltigen Silicate durch die atmosphärische Kohlensäure, dieses Carbonat den Flüssen. Flüsse, welche im Kalkgebirge entspringen, führen dem Meere nach und nach wieder zu, was sich ehemals aus ihm abgesetzt hat. Solche, welche nur aus krystallinischem Gebirge kommen und auf ihrem ganzen Laufe und in ihrem ganzen Gebiete keine sedimentären Kalksteine berühren, bringen hingegen neuen kohlensauren Kalk in das Meer. Jene halten 2 bis 4 Mal so viel davon in Auflösung, wie das Meer. Selbst der *Rhein*, welcher seinen Kalkgehalt theils dem sedimentären Kalkstein-, theils dem krystallinischen Gebirge entnimmt, hält bei *Basel* $1\frac{1}{4}$ Mal so viel kohlensauren Kalk, wie das Meer.

Zur Zeit der Bildung der secundären Kalkstein-Lager war der Gehalt der Flüsse an kohlensaurem Kalke gewifs nicht geringer, als in der Jetztzeit; im Gegentheile, als die Oberflächen-Temperatur der Erde höher und die Menge des Kohlensäuregases in der Atmosphäre wahrscheinlich gröfser war, als heut zu Tage, lieferten die krystallinischen Gebirge mehr kohlensauren Kalk; denn diese Verhältnisse beförderten ihre Zersetzung. Wie aber auch der Kalkgehalt der Flüsse der Vorzeit gewesen sein mag, war er im Meere einmal so grofs, dafs er sich durch Verdunstung abscheiden konnte: so mufste diese Abscheidung ununterbrochen fortfahren; denn reines Wasser wurde, wie heut zu Tage, fort- und Kalk-haltiges zugeführt. Unmöglich hätten grofse Zeiträume verfliefsen können, in denen aus dem Meere blofs Thon oder Sand und gar kein kohlensaurer Kalk oder doch nur so wenig davon abgesetzt wurde, dafs er blofs als Bindemittel für solche Absätze diente.

Erfolgten dagegen die Kalk-Absätze durch organische Thätigkeit, so konnten, wenn keine Organismen vorhanden waren, welche sie bewirkten, lange Zeiträume verfliefsen, in denen die Kalk-Bildungen stille standen. Jeder Kalk-Absatz in den verschiedenen sedimentären Formationen würde, nach dieser Vorstellung, an die Existenz gewisser Organismen ge-

Digitized by Google

knüpft gewesen sein und ihr Untergang würde das Ende eines solchen Sediments herbeigeführt haben.

Um einen Maafsstab zu erhalten, was Muschelthiere durch ihre organische Thätigkeit vermögen, bestimmte ich die Gewichte von zehn Austern und ihren Schalen. Nachdem dieselben geöffnet worden, wurde das eingeschlossene Meerwasser so viel wie möglich entfernt; gleichwohl mufste das Gewicht der Thiere etwas zu hoch bestimmt werden, da dieselben nicht ausgetrocknet wurden.

	Gewicht der Austern Gran	Schalen Gran	Vielfaches des Gewichts der Schalen, das Gewicht der Austern als Einheit gesetzt.
1)	134	372	2,78
2)	108	336	3,11
3)	76	268	3,52
4)	96	353	3,68
5)	100	411	4,11
6)	81	397	4,90
7)	92	451	4,90
8)	60	297	4,95
9)	63	321	5,95
10)	35	265	7,57

Nach diesen Gewichtsbestimmungen steigt das Gewicht der Schalen vom 2,78fachen bis zum 7,57fachen von dem der Austern.

Kein Naturforscher, der nicht mit Umwandlungs- oder Productions-Ideen behaftet ist, wird zweifeln, dafs es nur allein der im Meerwasser aufgelöste kohlensaure Kalk sein kann, welcher das Material zur Bildung der Austern-Schalen liefert. Setzen wir wiederum $\frac{1}{10000}$ neutralen kohlensauren Kalk als mittleren Gehalt des Meerwassers, und nehmen wir an, dafs die Austern allen kohlensauren Kalk durch organische Thätigkeit dem Wasser entziehen können: so ergiebt sich, dafs die Auster No. 10 zur Bildung ihrer Schale 345 Pfd., oder 5,2 Cubikfufs, die Auster No. 7 aber 587 Pfd. oder 8,9

Cubikfufs Wasser verbrauchen mufste. Diese beiden Werthe bilden das Minimum und Maximum in den vorliegenden Gewichtsbestimmungen.

Bei No. 1 beträgt das Gewicht der Wassermenge das 27760fache von dem der Auster, und bei No. 10 sogar das 75714fache. Diese beiden Werthe bilden gleichfalls das Minimum und Maximum in den vorliegenden Gewichtsbestimmungen.

Nach diesen Resultaten erscheinen die Austern gleichsam als Pumpwerke von einer aufserordentlichen Thätigkeit und Ergiebigkeit. Es ist auch bekannt, dafs bei den Muschelthieren überhaupt eine beständige Wasserströmung von hinten nach vorn innerhalb des Mantels stattfindet. Sollte, was wahrscheinlich ist, durch die organische Thätigkeit dieser Thiere nur ein Theil des kohlensauren Kalkes aus dem Meerwasser abgeschieden werden: so würden sich jene Wassermengen noch bei weitem mehr vergröfsern. Wäre die Zeit bekannt, innerhalb welcher eine Auster eine Schale von gegebenem Gewichte bildet: so würde sich die Wasserströmung im Minimum, d. h. wenn aller kohlensaurer Kalk aus dem Meerwasser abgeschieden würde, leicht berechnen lassen.

Diese Wasserströmung in den Austern erscheint uns erstaunungswürdig, wenn wir sie mit den Getränken vergleichen, welche durch den Körper der Menschen gehen. Durch den Organismus eines Menschen von 150 Pfd. Gewicht gehen, wenn er selbst 5 Pfd. Flüssigkeit täglich und während einer Lebensdauer von 75 Jahren zu sich nähme, doch nur das 912,5fache Gewicht seines Körpers an Getränk, also nur $\frac{1}{913}$ von dem Meerwasser, welches durch die Auster No. 10 gegangen ist. Wenn auch die Austern eine ziemlich lange Lebensdauer haben: so war doch wohl die Schale der Auster No. 10. in wenigen Jahren, vielleicht in noch kürzerer Zeit gebildet worden. Wurde überdiefs nur ein geringer Theil des kohlensauren Kalkes im Meerwasser, welches durch sie geströmt ist, zur Bildung der Schale verwendet: so kann es leicht sein, dafs in den Austern eine Wasserströmung stattfindet, welche mehrere hundert, ja mehrere tausend Mal so viel beträgt, als das Getränk, welches der Mensch in gleicher Zeit zu sich nimmt.

Die Menge kohlensauren Kalks, welche nur allein die

Digitized by Google

Austern jährlich aus dem Meere abscheiden, ist eine nicht unbedeutende Gröfse; es giebt Austernbänke von grofser Ausdehnung. So fand man erst kürzlich (1847 März) zwischen der Spitze von *Barfleur* und dem *Cap de la Heve*, 3 Stunden von jenem Orte und 8 von *Havre*, eine Austernbank von 9 Stunden Länge und 21 bis 29 Zoll Dicke.

Besitzen die Korallen und die übrigen Kalk-abscheidenden Thiere nur eine solche organische Kraft, wie die Austern: so begreifen wir, welche Quantitäten kohlensauren Kalks dem Meere durch diese Seethiere alljährlich entzogen, und welche Bauten von den ersteren aufgeführt werden können. Wenn auch viele dieser Kalkschalen, nach dem Tode der Thiere, wieder vom Meere aufgelöst werden: so mufs doch, sofern dessen kohlensaurer Kalk nicht zunimmt, eben so viel von diesem Carbonate zum Absatze kommen, als durch die Flüsse zugeführt wird. Dafs die im Sande und Schlamme begrabenen Kalkschalen der auflösenden Wirkung des Wassers entzogen werden, zeigt deren Anwesenheit in den Sedimenten früherer Zeiten.

Wahrscheinlich wird man, um unsere Schwierigkeiten, die wir einer Abscheidung des kohlensauren Kalkes aus dem Meerwasser durch Verdunstung entgegengesetzt haben, zu beseitigen, auf die Sandstein-Bildung unter der Oberfläche des Meeres an der Küste von *Sicilien* bei *Messina*, worüber de Saussure, Spallanzani u. A. m. berichtet haben, verweisen. Nach Letzterem sollen die einzelnen Körner der, von den Wogen herbeigeführten Sandmassen mittelst eines Bindemittels von eisenschüssigem Mergel zusammengekittet werden, wodurch dieser Sandstein nach dreifsig Jahren eine solche Festigkeit erlangt, dafs er zu Mühlsteinen verwendet wird. Woher dieser Mergel rührt, darüber sagt Spallanzani nichts. Ebenso berichtet von Hoff *), dafs an der Küste *Kleinasiens*, an mehreren Stellen, theils Sand und Gerölle durch einen kalkartigen Kitt zu hartem Gesteine verbunden, theils ganz mächtige Lagen neu gebildeten Kalksteins abgesetzt werden. Beaufort führt davon mehrere merk-

*) Geschichte der natürl. Veränderungen der Erdoberfläche. Bd. I. S. 256.

Digitized by Google

würdige Beispiele aus verschiedenen Gegenden an und bemerkt dabei, dafs die Flüsse, an denen man diese Erscheinung wahrnimmt, so mit Kalktheilen geschwängert seien, dafs die Eingebornen das Wasser derselben für höchst ungesund halten.

Erinnern wir uns, dafs Flüsse, welche durch Kalkgebirge fliefsen, bei weitem mehr kohlensauren Kalk, bis 4,5 so viel, wie das Meerwasser (S. 377) enthalten: so ist wohl denkbar, wie an Küsten, wo solche Flüsse sich münden, wo durch locale Verhältnisse die Vermischung ihres Wassers mit dem Meerwasser verhindert wird, die durch ein heifses Klima sehr beförderte Verdunstung so weit fortschreiten kann, dafs der kohlensaure Kalk zum Absatze kommt.

Auch an den Küsten vieler Inseln der heifsen Zone und besonders in den *Antillen* *), sind gleichfalls solche Kalkstein-Bildungen nachzuweisen. Von besonderem Interesse ist von Buch's **) Beschreibung eines sich noch täglich am Meeresufer, zwischen der Stadt *las Palmas* auf der *canarischen* Insel *Gran Canaria* und der kleinen Insel *Isleta*, bildenden Conglomerats. Es liegt auf dem Sande der Wellen und enthält Muscheln. Sind die Körner klein, so bildet es den Filtrirstein. Der heftige Nordostpassat, der während des ganzen Sommers weht, erhebt die leichten Brocken von zerbrochenen Muscheln und kleine durch die Wellen abgerundete Körner von Trachyt und von Basalt, führt sie über die schmale Landenge von *Guanarteme*, welche die *Isleta* mit der gröfseren Insel verbindet, und setzt sie auf der andern Seite als Dünen von 30 bis 40 Fufs Höhe wieder ab. Hinter diesen trifft der Wind das Ufer nicht mehr; die Wellen spielen unaufhörlich mit dem Sande, und das Wasser verbindet ihn nach und nach zur festen Masse, welche zur Ebbezeit weggebrochen wird. Dieser Sinter findet sich nur da, wo der heftige

---

*) Cuvier die Umwälzungen der Erdrinde von Nöggerath übersetzt. Bd. I. S. 121. Note. — Auf *Guadeloupe* fand man sogar Menschen-Skelette in einem Gesteine, welches aus Bruchstücken von Korallen, die durch ein Kalkcement zusammengekittet waren, bestand.

**) Physikal. Beschreibung der canarischen Inseln. 1825. S. 258.

Digitized by Google

Wind die anfangende Bildung nicht immer wieder zerstört, nicht aber an den Ufern, welche dem Nordostwinde ausgesetzt sind. Aehnliche Conglomerate fand von Buch über dem jetzigen Meeresspiegel, so auf dem Wege nach *Arucas* bei *Tomarazeyte*, und nach *Telde*, so wie auf der Insel *Lancerote* *), und er schliefst auf gleiche Bildungsart in einer früheren Periode **).

So wie an der Küste des *mittelländischen Meeres*, durch Verdunstung künstlich abgeschlossener Quantitäten Meerwassers, Kochsalz gewonnen wird, so ist es begreiflich, wie unter ähnlichen natürlichen Verhältnissen, durch Verdunstung kohlensaurer Kalk zum Absatze kommen kann. Es wird diefs überall an Küsten in heifsen Zonen geschehen, wo durch Verdunstung mehr Wasser fortgeführt, als durch Winde und Strömungen frisches Meerwasser zugeführt wird; daher an solchen, vom Winde geschützten Stellen, wie sie v. *Buch* beschreibt, und wo das Wasser während des gröfsten Theils des Jahres über 20° R. erwärmt ist. Es ist denkbar, wie in Meerbusen solche Absätze von kohlensaurem Kalke in grofsem Maafsstabe von Statten gehen können, wenn sich entweder gar keine, oder an kohlensaurem Kalke reiche Flüsse in solche, mehr oder weniger vom Ocean abgeschlossene Wassermassen münden. Ob aber mächtige Kalkgebirge, wie der *Jura*, der sich in einer Längen-Ausdehnung von ungefähr 150 deutschen Meilen fortzieht, das Product solcher partieller Concentrationen des Meerwassers seien, möchten wir bezweifeln.

---

*) A. a. O. S. 258. 260. u. 302.

**) Leop. v. Buch bemerkt, dafs man den Filtrirstein leicht für einen Roogenstein halten könnte. Die meisten Körner sind rund, kalkartig und umgeben einen sichtbaren Kern, um so sichtbarer, da es gewöhnlich ein dunkler, kleiner Brocken von Basalt oder Trachyt ist. Oft aber bildet auch ein gröfseres Stück einer Muschel einen solchen Kern. Er läugnet nicht, dafs er, seitdem er die Bildung dieser Filtrirsteine gesehen, die Roogensteine der Juraformation nie für etwas anderes habe ansehen können, als für die Folge einer grofsen Bewegung zerbrochener Muscheln in einem sehr erwärmten Gewässer. Auch zweifelt er nicht, dafs sich auf solche Art wohl noch jetzt ganze Roogenstein-Flötze auf Korallenbänken der Tropen-Gegenden absetzen mögen.

Digitized by Google

Für solche Bildungen möchten wir immer wieder zur organischen Thätigkeit unsere Zuflucht nehmen.

So wie auf eine bewundernswürdige Weise das organische Leben die relativ geringen Mengen kohlensauren Kalks im Meerwasser, welche die bekannten chemischen Processe nicht mehr ausscheiden können, in den Korallen und in den Muschelschalen zum Absatze bringt: so ist es dasselbe organische Leben, welches auch Kieselsäure dem Meere entzieht. Ehrenberg's wichtige Entdeckungen *) weisen nicht nur ein unsichtbar kleines, mikroskopisches, ununterbrochen thätiges Leben selbst in der Nähe beider Pole, da wo längst das gröfsere nicht mehr gedeiht, nach; sondern die mikroskopischen Lebensformen des Südpol-Meeres, auf der antarctischen Reise des Capitain James Rofs gesammelt, enthalten sogar einen ganz besondern Reichthum bisher ganz unbekannter, oft sehr zierlicher Bildungen. Selbst im Rückstande des geschmolzenen, in rundlichen Stücken umherschwimmenden Eises, unter einer Breite von 78° 10′, wurden über fünfzig Arten kieselschaliger Polygastren, ja Coscinodisken, mit ihren grünen Ovarien, also sicher lebend und gegen die Extreme strenger Kälte glücklich ankämpfend, gefunden. In dem *Golf* des *Erebus* wurden mit dem Senkblei in 1242 bis 1620 Fufs Tiefe 68 kieselschalige Polygastren und Phytolitharien, und mit ihnen nur eine einzige kalkschalige Polythalamia, heraufgezogen.

Die bisher beobachteten oceanischen mikroskopischen Formen sind in weit überwiegender Menge die kieselschaligen. Der Ocean ist aber nicht blofs an einzelnen Puncten und in Binnenmeeren, oder in der Nähe der Küsten mit solchen Lebens-Atomen dicht bevölkert; nach den von Schayer auf seiner Rückreise aus *Van Diemen's* Land geschöpften Wasserproben (südlich vom *Vorgebirge der guten Hoffnung* in 57° Breite, wie mitten unter den Wendekreisen im *atlantischen Meere*) kann man für erwiesen annehmen, dafs der Ocean in seinem gewöhnlichen Zustande, ohne besondere Färbung, ohne

*) Ueber das kleinste Leben im Ocean, eine in der Akad. der Wissenschaft. zu Berlin am 9. März 1844 gehaltene Vorlesung. Vergl. v. Humboldt's Kosmos Bd. I. S. 369.

Digitized by Google

fragmentarisch schwimmende, den Oscillatorien unserer süfsen Wasser ähnliche Filze kieselschaliger Fäden der Gattung Chartoceros, bei klarster Durchsichtigkeit zahlreiche mikroskopische selbstständige Organismen enthalte. Einige Polygastren von den *Cockburn-Inseln*, mit Pinguin-Excrementen und Sand gemengt, scheinen über die ganze Erde verbreitet, andere sind beiden Polen gemeinsam.

Dafs die Kieselsäure, woraus diese Organismen ihre Kieselschalen bauen, im Meerwasser aufgelöst und nicht darin schwebend ist, wie man anzunehmen geneigt war, würde selbst dann nicht zweifelhaft sein, wenn sie nicht im wirklich aufgelösten Zustande darin aufgefunden worden wäre.

Nach Ehrenberg's Untersuchungen und Berechnungen bilden sich in dem Schlamme, welcher sich im Hafen von *Wismar* am *baltischen Meere* absetzt, jährlich 17496 Cub. Fufs kieseliger Organismen. Sehr bedeutende *Quantitäten* bilden sich gleichfalls im *Pillauer* Hafen.

Wenn solche Infusorien-Bildungen auf Kosten der geringen Menge Kieselsäure im Meerwasser jetzt noch von Statten gehen: so ist kein Grund vorhanden, gröfsere Quantitäten dieser Substanz im früheren Meere und in Süfswasser-Seen anzunehmen.

Bedenkt man, dafs diese kieseligen Bildungen Erdschichten von vielen Klaftern Mächtigkeit und von meilenweiter Ausdehnung zusammensetzen: so leuchtet von selbst ihre geologische Bedeutung ein *).

Wir sehen, wie durch die Wirkung des Organismus die

---

*) Die Kieselinfusorien bilden einen handdicken moderartigen Ueberzug der stehenden Gewässer bei warmer Witterung. Obwohl mehr als 100 Millionen dieser Thierchen erst einen Gran wiegen, so sammelte doch Ehrenberg in einer Stunde fast 1 *Pfund*, und in wenig Stunden wäre es möglich gewesen, davon im Thiergarten bei *Berlin* bis zu ½ Centner zu sammeln. Man möchte daher, sagt Ehrenberg, jetzt nicht mehr fragen: wie sind die Felsmassen von Infusorien möglich? — vielmehr möchte man fragen: wohin verlieren sich die zahllosen Mengen der jetzt lebenden mikroskopischen Kieselthiere, die in so vielen Gräben und Sümpfen grofse Lagen von Kieselsäure bedingen mufsten? Poggend. Annal. Bd. XLI. S. 557.

Digitized by Google

in den geringsten Quantitäten im Meere vorkommenden Substanzen zur Abscheidung kommen, und wie die Natur sich dieses Mittels bedient, um da, wo unorganische Processe nicht oder kaum mehr wirken können, noch sedimentäre Bildungen hervorzurufen. Den phosphorsauren Kalk und das Fluorcalcium des Meerwassers scheiden die Korallenthiere mit dem kohlensauren Kalke ab; aus der aufgelösten Kieselsäure bilden die Infusorien ihre Kieselpanzer : Korallenbänke von unermefslicher Ausdehnung, mächtige kieselige Erdschichten sind die Endresultate jener organischen Processe.

Unter den jüngsten Formationen sind es das Bergmehl und der Kieselguhr, unter den tertiären der Polirschiefer, Saugschiefer und die Halbopale des Polirschiefers, welche ganz oder zum Theil aus den Schalen der Panzer-Infusorien bestehen *), unter den secundären Bildungen sind es viele, wahrscheinlich sämmtliche *europäische* Kreidefelsen, die aus mikroskopischen, dem bloſsen Auge meist ganz unsichtbaren, schneckenartigen Korallenthierchen mit Kalkschalen und aus anderen mit Kieselschalen von $\frac{1}{24}$ bis $\frac{1}{288}$ Linie Gröfse zusammengesetzt sind.

Die Spuren ähnlicher Verhältnisse sind, wie schon oben (S. 955) bemerkt wurde, in älteren sedimentären Kalksteinen verfolgt worden.

Unter den bekannt gewordenen Süfswasser-Bildungen erkannte Ehrenberg das unter *Berlin* befindliche, meist aus kieselschaligen Infusorien gebildete, oft noch lebendige Thierchen enthaltende Lager als das mächtigste, indem es das bisher durch seine Mächtigkeit von 28 Fufs sich auszeichnende Lager in der *Lüneburger Haide* um etwa das Dreifache übertrifft **).

Ehrenberg berechnet, dafs von den bisher unbekannten Polythalamien oder sogenannten Nautiliten in der Kreide

*) Ebendas. Bd. XXXVIII. S. 463. Als sehr wahrscheinlich sich eben so verhaltende Steinarten erkannte Ehrenberg die Halbopale des Dolerits, die (Edel-) Opale des Porphyrs, die Feuersteine der Kreide, die Gelberde, den Raseneisenstein und gewisse Arten von Steinmark.

**) Ebendas. Bd. LIV. S. 437.

Digitized by Google

oft über 1 Million auf jeden Cubikzoll, mithin über 10 Millionen auf ein Pfund Kreide kommen. Danach ist das Gewicht eines dieser Thierchen höchstens 0,000576 Gran. Abstrahiren wir von dem Gewichte der organischen Materie dieser Thierchen, und nehmen wir jenes Gewicht für das seines Kieselpanzers, beträgt die Kieselsäure im Meerwasser $\frac{1}{33333}$, welches nach Forchhammer das Maximum in demselben ist: so fordert jene Menge Kieselsäure 19,2 Gr. Meerwasser, wenn der ganze Gehalt desselben an Kieselsäure zur Bildung des Panzers verwendet wurde. So viel Meerwasser, ungefähr 19 Tropfen, nimmt einen grofsen Raum ein, wenn wir es mit der Wirkungssphäre eines $\frac{1}{24}$ bis $\frac{1}{218}$ Linie kleinen Infusionsthierchens, welches im Momente seiner Entwicklung noch viel kleiner ist, vergleichen. Ein solches Thierchen mufs also mindestens 33333 Mal so viel Wasser verschlucken, als es wiegt, sofern es alle Kieselsäure aus dem Meerwasser aufnimmt. Wenn aber, wie wahrscheinlich, nur ein kleiner Theil dieser Kieselsäure, beim Durchgange durch den Organismus des Thierchens fixirt wird: so steigt dieses Vielfache vielleicht sehr bedeutend. Bedenkt man endlich die schnelle Entwicklung solcher Infusionsthierchen; setzen wir dafür 24 Stunden: so geht innerhalb dieser Zeit mindestens das 33333fache von ihrem Gewichte an Meerwasser durch ihren Organismus. Diefs ist eben so viel, als wenn ein Mensch von 150 Pfund Gewicht in 24 Stunden 5 Millionen Pfund Wasser, d. i. nahe einen Cubikfufs in der Secunde — eine Quantität, womit man oberschlächtige Mühlenräder treiben könnte — durch seinen Körper führte.

Die Infusionsthierchen sind mit Pumpwerken zu vergleichen, welche ununterbrochen fort Wasser aufsaugen, aus welchem sie, vermöge eines sehr kräftigen Secretions-Vermögens, diejenigen der darin gelösten Stoffe aufnehmen, die sie theils als Nahrungsmittel, theils zum Baue ihrer Panzer gebrauchen.

Nach Ehrenberg's Untersuchungen*) stehen um den Mund dieser Thierchen Haare, welche einen Wimperkranz bilden (Strudelorgan oder Wirbelorgan, auch wohl Räderorgan), durch dessen Bewegung ein Strudel im Wasser gegen den

*) Naturgeschichte der Infusionsthierchen, nach Ehrenberg's grofsem Werke über diese Thiere u. s. w. von Gravenhorst. 1844.

Mund hervorgebracht wird, dessen nächster Zweck das Anziehen von Nahrungsmitteln zu sein, zugleich aber auch zur Fortbewegung zu dienen scheint. Denselben Zweck, wie die Wimper, haben auch die peitschenförmigen Rüssel mehrerer Magenthiere, indem durch die Bewegung derselben ebenfalls ein Strudel im Wasser bewirkt wird. Wo man in diesen Thierchen innere Ernährungs- und Verdauungs-Organe ermittelt hat, da zeigen sie sich als mehrere blasenförmige Mägen, welche eine grofse Oberfläche für Aufnahme des Wassers und für Abscheidung seiner Bestandtheile darbieten.

Wir sehen, unvergleichbar grösser sind die Wirkungen, welche die Natur durch mikroskopisch kleine Organismen hervorruft, als diejenigen wären, die sie durch gröfsere Thiere erreichen könnte. Hier haben wir Minima, welche wirken und Maxima, die daraus hervorgehen. Mit dem geringsten Aufwande von wirkenden Mitteln werden die gröfsten Wirkungen hervorgebracht; nirgends kann der Abstand zwischen der Geringfügigkeit der Mittel und der Grofsartigkeit der Wirkung gröfser, als bei den Kalk- und Kieselager-bildenden Infusorien sein.

Den Absatz der Kieselsäure in den Infusorien, mögen wir ihn als eine rein chemische Wirkung, etwa hervorgerufen durch die bekannte Neigung dieser Säure, sich mit organischer Materie zu verbinden, oder als eine Contact-Wirkung der Organe dieser Thierchen betrachten; immer übersteigt es unsere Begriffe, wie in einer so kleinen Wirkungssphäre, wie die eines Infusionsthierchens ist, eine so grofse Menge Material in so kurzer Zeit verarbeitet werden kann.

In Geschöpfen, welche sich so aufserordentlich schnell vermehren, wie die Infusionsthierchen, müssen aber alle Functionen mit einer ungewöhnlichen Intensität von statten gehen.

Nach Ehrenberg's Beobachtungen eines Räderthierchens (Hydotina senta) während 18 Tagen, ist ein solches Individuum in je 24 bis 30 Stunden, wenn die Umstände günstig sind, einer 4fachen Vermehrung fähig. Es kann in dieser Zeit 4 Eier, von der ersten Eierstocksthätigkeit an, bis zum Auskriechen der Jungen, entwickeln. Diese 4fache Vermehrung in der Zeit eines Tages giebt aber, wenn kein Hindernifs eintritt, und das einzelne Thierchen in 10 Tagen

Digitized by Google

40 Eier legt, in der 10ten Potenz, also am 10ten Tage, eine Million Individuen von einer Mutter, am 20sten Tage eine Billion, am 30sten Tage eine Trillion u. s. w. Obwohl diese Productivität der Räderthierchen die grōfste ist, welche in der Natur beobachtet wurde: so erreicht sie doch bei weitem nicht die der polygastrischen Infusorien. An Paramaecium Aurelia, welches $\frac{1}{12}$ Linie grofs und ebenfalls in mehrere Tage langer Lebensdauer von Ehrenberg mit Sicherheit beobachtet worden ist, hat er durch einfache Queertheilung binnen 24 Stunden die Verachtfachung eines Individuums beobachtet, was also die Möglichkeit des doppelten jener Vermehrung geben würde. Da aber diese Thiere, aufser der Theilung, auch sich durch Eier vermehren, und diese Eier nicht einzeln, sondern massenweise ausgeschieden werden, da sie ferner nebenbei Gemmen bilden: so ergiebt sich hieraus eine mögliche, so ungeheure Vermehrung einzelner Individuen binnen 48 Stunden, dafs das Zählen aufhören mufs und man von Zahllosem sprechen kann *).

Die Natur, gleichsam ängstlich besorgt wegen des Aussterbens der Infusionsthierchen, welche von grōfseren Thieren als Nahrungsmittel millionenweise verschlungen werden, und die so vielen Zufälligkeiten ausgesetzt sind, verlieh diesen Thierchen diese aufserordentliche Productivität. In der That, diese Productionskraft ist grōfser, als das Material zur Production.

Setzen wir, wie vorhin, das Gewicht des kieseligen oder kalkigen Panzers eines Infusionsthierchens aus der Kreide 0,0005 Gran, und verfolgen wir die Vermehrung jener Räderthierchen bis zum 30sten Tage, also bis zur 30sten Potenz: so erhalten wir eine Trillion Individuen von einer Mutter. Das Gewicht der kieseligen oder kalkigen Panzer dieser Trillion berechnet sich auf 65000 Millionen Pfund. Haben diese Panzer die Dichtigkeit des Kieselguhrs, ungefähr die des Wassers, so erhalten wir, wenn diese Zahl durch das Gewicht eines Cubikfufs Wassers dividirt wird, fast 1000 Millionen Cubikfufs. Ein einziges dieser Thierchen kann sich also innerhalb eines Monats so vermehren, dafs seine sämmtlichen Nachkommen mit ihren Panzern eine Kieselsäure-Schicht von

*) Poggend. Annal. Bd. XXIV. S. 21.

einer Quadratmeile Fläche und ungefähr $1\frac{3}{4}$ Fufs Dicke bedecken.

Wie Archimedes ausrief: „gieb mir einen Standpunct aufser der Erde und ich bringe sie aus ihren Angeln," so könnten wir ausrufen: „gieb uns ein Panzerthierchen, und wir scheiden damit in kurzer Zeit allen kohlensauren Kalk und alle Kieselsäure aus dem Weltmeere ab."

Was wir oben (S. 962 ff.) in Beziehung auf die Abscheidung des kohlensauren Kalks aus dem Meerwasser durch Verdunstung bemerkt haben, gilt auch im Allgemeinen von der Kieselsäure, sofern sich die durch die Flüsse zugeführte auf diesem Wege ausscheiden sollte. Nicht unbeachtet darf bleiben, dafs sich aus dem mehrmals genannten Brunnenwasser, nach Verdunstung eines Drittels des Ganzen, wirklich eine geringe Quantität Kieselsäure ausgeschieden hat. Aber auch hier treten die oben (S. 964) berührten Schwierigkeiten entgegen. Da Thatsachen vorliegen, dafs durch organische Thätigkeit ihre Ausscheidung erfolgt: so dürfte wahrscheinlich nur auf diesem Wege das Gleichgewicht wieder hergestellt werden.

Es ist eine weise Anordnung im Haushalte der Natur, dafs da, wo rein chemische Processe nicht mehr Scheidungen bewirken können, das organische Leben diese Rolle übernimmt. Mit dem geringsten Aufwande von Mitteln wird auf diese Weise unendlich viel erreicht. In das erste Panzerthierchen wurde die geheimnifsvolle Kraft niedergelegt, ohne Fällungsmittel und ohne Austausch von Bestandtheilen kohlensauren Kalk und Kieselsäure aus dem Meere abzuscheiden. Diese Kraft vererbte sich auf alle Nachkommen jenes Thierchens, und wird sich so lange forterben, als dieselben existiren werden.

Wir haben schon darauf hingedeutet, dafs es vielleicht vorzugsweise die merkwürdige Verwandtschft der organischen Materie zur Kieselsäure ist, welche die Ausscheidung derselben aus dem von den Panzerthierchen aufgenommenen Meerwasser möglich macht. Aber immer müssen wir diese Verwandtschaft unter die noch unergründeten Bedingungen stellen, welche wir Wirkungen der Lebenskraft nennen; denn im Meere sind Kieselsäure und organische Materie ebenso vor-

Digitized by Google

handen, wie in den Organen jener Thierchen, ohne dafs sich jedoch eine Reaction zwischen beiden zeigt.

Wenn wir mit vieler Wahrscheinlichkeit angenommen haben, dafs die Kieselsäure im Meere mit Magnesia verbunden sei: so sollte man auch in den kieseligen Bildungen durch organische Thätigkeit Magnesiasilicat vermuthen.

Die Panzer der Bacillarien bestehen, nach Kützing, aus Kieselsäure. Ehrenberg und H. Rose fanden es für diese, so wie für andere noch lebende Formen bestätigt *). Das Bergmehl von *Santa Fiora* und der Kieselguhr von *Isle de France*, welche, nach Ehrenberg, fast ausschliefslich aus sehr verschiedenen Formen fossiler Infusorien bestehen, halten, nach Klaproth **), 72 und 79 Proc. Kieselsäure, aber keine Spuren von Magnesia. Der Kieselguhr aus dem Torfmoore von *Franzensbad*, welcher fast ausschliefslich aus Panzern von Naviculis besteht, ist, nach Klaproth, *mit* jenem völlig identisch. Die Infusorienschalen aus dem Infusorien-Lager der *Lüneburger Haide* bestehen, nach Wiggers ***), aus reiner Kieselsäure. Die Lager mehlartiger Erde, welche man 1832 im Kirchspiele *Degernä*, an den Grenzen *Lapplands*, einige Fufs unter der obersten Erde gefunden und während des Mifswachses, von dem das nördlichste *Schweden* in jenen Jahren heimgesucht wurde, mit anderem Mehl zum Brodbacken verwendet hatte, die sich durch einen Reichthum verschiedener Formen von Infusionsthierchen auszeichneten, bestanden hauptsächlich aus Kieselsäure und Quellsäure †). Eine wiederholte Untersuchung oben genannter Lager würde ohne Zweifel überall organische Ueberreste finden lassen. In dem bei *Degernfors* vorkommenden Bergmehl, welches dicht unter einem Lager verwitterten Mooses liegt, fand auch Trail, neben 71 Proc. Kieselsäure, 22 Proc. organische Substanz.

Diesem zu Folge ist in den Infusorien weder Magnesia, noch eine andere Erde ein Begleiter der Kieselsäure. War

*) Poggend. Annal Bd. XXXVIII. S. 215.

**) Beiträge. Bd. V. S. 114. u. Bd. VI. S. 351.

***) Poggend. Annal. Bd. XLII. S. 470.

†) Poggend. Annal. Bd. XXIX. S. 261 u. XL. S. 148.

Digitized by

daher diese Säure als Silicat im Meerwasser vorhanden, aus welchem die Infusorien entstanden sind: so ist die Basis vor der Assimilation der Kieselsäure zur Abscheidung und ohne Zweifel im Organismus dieser Thiere selbst gekommen.

Es ist bemerkenswerth, dafs die der Kalkerde so nahe stehende Magnesia untauglich zu den Skeletten der Infusionsthierchen zu sein scheint; denn es ist nur der kohlensaure Kalk, die Kieselsäure und das Eisenoxyd, welche sie zu assimiliren vermögen. Diefs ist in Uebereinstimmung mit dem, was schon oben (S. 748) in Beziehung auf das Vorkommen der Magnesia im Thierreiche, in sehr untergeordneten Verhältnissen, bemerkt wurde. Dagegen erinnern wir an die bedeutende Menge Magnesia in den Fucus-artigen Meerespflanzen (S. 749 Anm.) und an die hieraus sich ergebenden Folgerungen. So theilt sich das Pflanzen- und Thierreich im Meere in die unorganischen Bestandtheile desselben; beide Reiche vereinigen sich aber darin, den Ueberflufs dessen, was die Flüsse zuführen, wieder zu Bildungen des Mineralreichs zu verwenden.

In früheren Kapiteln haben wir die merkwürdigen Umwandlungen, Fortführungen u. s. w. betrachtet, welche Gewässer im Gebirgsgesteine, durch welches sie filtriren, hervorbringen. Im Meere können, sofern die Gewässer nur mit den von ihnen gebildeten Sedimenten in Berührung sind, jene Processe nicht von statten gehen. Hier sind keine chemischen Bedingungen zu Scheidungen, Umwandlungen u. s. w. vorhanden. Hier können keine anderen Veränderungen eintreten, als dafs die vorhandenen Stoffe durch die immer fortdauernden Zufuhren der Flüsse sich mehren. Erst wenn das Meer mit dem einen oder dem andern dieser Stoffe gesättigt würde, könnten partielle Absätze erfolgen.

Ein solcher Zustand der Dinge würde das Meer, welches für eine reichere Fülle des Thierlebens, als die Continente bestimmt ist, nach und nach unbewohnbar machen. Der Zweck wurde zum Mittel. Dem Thierleben war es vorbehalten, das Gleichgewicht wieder herzustellen. Bestandtheile des Meerwassers wurden die Hüllen, die Wohnplätze der kleinsten Thiere; nach deren Tode kehrten sie in das Reich wieder zurück, von dem sie hergekommen, nicht aber um blofs unor-

Digitized by Google

ganische Massen zu häufen, sondern um höherem und dem höchsten Thierleben, dem Menschenleben, dienstbar zu werden.

Erinnern wir uns, dafs jenes mikroskopisch kleine, ununterbrochen thätige Leben in der Nähe der Pole, wie in Meeres-Tiefen, welche die Höhe unserer mächtigsten Gebirgsketten übersteigen, in Bergwerken *), wie in lichtlosen fossilen Lagern **), bei denen das Wasser allein die Atmosphäre zu vermitteln scheint, gedeiht: so leuchtet erst recht ein, welchen Antheil jenes Leben an den Bildungsprocessen im Mineralreiche nimmt, und wie es zur Beherrschung der unorganischen Natur gleichsam geschaffen zu sein scheint.

Wenn man die Wurzeln der Pflanzen die ewig thätigen Sammler der Alkalien, des Schwefels, der Magnesia, der Phosphorsäure, des Jods u. s. w. nennt, wenn die Fucus-Arten jenen Salzbilder, der weniger als ein Milliontel des Meerwassers beträgt, aufsaugen, und so assimiliren, dafs er unauflöslich wird und in das umgebende Medium nicht mehr zurückkehren kann: so mufs man eben so die Seethiere die nicht minder thätigen Sammler der kohlensauren Kalkerde, der Kieselsäure, der Phosphorsäure, des Jods u. s. w. nennen. Die kleinsten unter diesen Seethieren, die Infusorien, sind gerade die grofsartigsten Sammler, welche nach ihrem Tode mächtige Lager bilden, die sich, wenn sie in späteren Zeiten aus dem Meere hervortreten, über ganze Länder verbreiten.

Möchten doch die Ultraplutonisten, welche alles, was sie brauchen, aus dem Innern der Erde massenweise emporsteigen lassen, durch die colossalen Schöpfungen der Infusorien aus, nur durch scharfe Analysen nachweisbaren Materialien im umgebenden Medium, gemahnt werden, erst in ihren Umgebungen nachzuforschen, ob sie nicht auch hier finden, was sie in unergründlichen Tiefen vergeblich suchen.

---

*) In der *Freiberger* Grube *Bescheert-Glück* lebt die Gallionella ferruginea häufig in 1100 Fufs Teufe.

**) Das *Berliner* Infusorienlager läfst sich zu 100 Fufs Tiefe verfolgen, und es ist keineswegs ein abgestorbenes, sondern vielmehr in einem Zustande, welcher die Fortpflanzungs-Fähigkeit grofser Massen der Individuen anzeigt.

Digitized by Google

Resultate der Untersuchungen über die sedimentären Bildungen, welche aus Gewässern theils unter unseren Augen entstehen, theils in der neuesten Zeit entstanden sind.

1) Absätze aus Quellen sind von grofser Bedeutung für die Geologie.

2) Absolute Unlöslichkeit ist eine Eigenschaft, welche den im Mineralreiche am meisten verbreiteten Substanzen nicht zukommt.

3) Der Absatz des Kieselsinters aus dem *Geyser* erfolgt durch Erkalten und durch Verdampfen des Wassers zugleich.

4) Die meisten Kieselsäure-Absätze aus heifsen und kalten Gewässern scheinen aus Silicaten zu bestehen.

5) Die Quarzgänge und Quarzadern im Gebirgsgesteine, so wie die kieseligen Bildungen in Drusenräumen entstehen aus Gewässern, welche langsam an den Wänden der Spalten und der Drusen hinabfliefsen.

6) Aus warmen Gewässern scheidet sich Eisenoxydhydrat früher, als kohlensaurer Kalk ab.

7) Dieselben Gewässer können zuerst Brauneisenstein und zuletzt reinen Kalksinter absetzen.

8) Nur in seltenen Fällen können aufsteigende Quellen Gangmassen bilden.

9) Der Hauptbestandtheil aller Absätze aus heifsen Quellen ist kohlensaurer Kalk, mit dem sich alle übrigen in Kohlensäure aufgelösten Salze absetzen.

10) Kohlensaure Magnesia ist in diesen Absätzen sehr selten.

11) Kohlensaures Eisenoxydul kann sich unter gewissen Umständen, als solches, aus heifsen Quellen abscheiden.

12) Die Abscheidung des Eisens durch Oxydation, als Hydrat, geschieht viel häufiger, als die durch Verflüchtigung der Kohlensäure, als Carbonat.

13) Absätze von Gyps aus Quellen, welche dieses Salz nicht enthalten, können nur vom Schwefelwasserstoff herrühren.

14) Aus kalten Quellen setzt sich kohlensaurer Kalk viel später, als aus heifsen ab. Die ersten Absätze bestehen vorzugsweise aus Eisenoxydhydrat.

Digitized by Google

15) Aus kalten Quellen kann sich unter gewissen Umständen auch kohlensaures Eisenoxydul absetzen.

16) Die Quellen verändern bisweilen den Ort ihres Ausflusses.

17) Körper, welche fortwährend mit Gewässern in Berührung kommen, können ihre Bestandtheile durch Austausch verändern.

18) Tagewasser lösen Eisen- und Manganoxyd in Gebirgsgesteinen auf und setzen dieselben als Eisen- und Manganerze wieder ab.

19) Absätze in Gängen an Orten, wo noch heut zu Tage viele Kohlensäuerlinge aufsteigen, rühren selten von diesen her.

20) Alle Erze scheinen durch Gewässer aus dem Nebengesteine in die Gänge geführt worden zu sein.

21) Eisenkies kann sich in allen Fällen bilden, wo schwefelsaure Salze, Eisenoxydul und organische Substanzen in Berührung kommen.

22) Die Bildung des Eisenkieses in sedimentären Gesteinen und in verkiesten Versteinerungen ist von dieser Art.

23) Zwischen Eisenkies-Bildung und der Faserkohle scheint eine Beziehung stattzufinden.

24) Pflanzen enthalten die Elemente zur Bildung von Eisenkies; in reichem Maafse sind sie in den Fucus-Arten enthalten.

25) Eisenkies wird stets gebildet, wo in Fäulnifs übergegangene Seegräser mit eisenhaltigem Thone in Berührung kommen.

26) Der Ceramites erscheint characteristisch für den *skandinavischen* Alaunschiefer.

27) Die Fucus-Pflanzen scheinen einen bedeutenden Einfluſs auf den Eisenkies im Liasschiefer der Küste von *Yorkshire* ausgeübt zu haben.

28) Eisenkies ist auch in krystallinischen Gesteinen ein secundäres Erzeugnifs, und zwar auf nassem Wege.

29) Festigkeit und frisches Ansehen eines Gesteins beweisen nichts gegen von statten gegangene Veränderungen in demselben.

Digitized by

30) Die theilweise Zersetzung des Eisenkieses durch Hitze spricht gegen dessen Bildung auf plutonischem Wege.

31) Eisenkies und kohlensaurer Kalk zersetzen sich unter Druck, und Schwefelcalcium wird gebildet.

32) Zinkblende kann sich auf ähnliche Weise, wie Eisenkies, auf nassem Wege bilden.

33) Der Absatz des Galmey's und des ihn begleitenden Bleiglanzes und Weifsbleierzes aus Gewässern ist nachweisbar.

34) Faulende Wurzeln entfärben ochergelben Sand durch Auflösung des Eisenoxyds.

35) Faulende organische Ueberreste in Sümpfen verwandeln Eisenoxyd in kohlensaures Eisenoxydul. Letzteres schlägt sich als Eisenoxydhydrat nieder und bildet den Raseneisenstein.

36) Auch in der Dammerde geht dieser Desoxydationsprocefs von Statten.

37) Kohlensäure bildet sich aus dem Kohlenstoff faulender Substanzen und aus einem Antheil Sauerstoff im Eisenoxyde.

38) Das Vorkommen des Eisenoxyduls in sedimentären Formationen rührt zum Theil von diesen Fäulnifs- oder Reductions-Processen her.

39) Die Entwicklung der Infusorien ist blofs eine coordinirte, die Bildung des Raseneisensteins begleitende Erscheinung.

40) Die Raseneisensteine und die Eisenocher-Absätze aus Mineralquellen sind die jüngsten Eisenerz-Bildungen.

41) Das Vorkommen der Raseneisensteine in der Nähe von Wasserläufen ist sehr characteristisch.

42) Die Braunkohlen- und Steinkohlen-Formationen, welche den gröfsten Reichthum an vegetabilischen Ueberresten enthalten, sind im Allgemeinen auch reich an Eisenerzen.

43) Schieferthon (von zwei verschiedenen Fundorten) enthält Eisen nur, oder fast nur als Oxydul.

44) Die Korallen-Inseln sind blofs eine Eigenthümlichkeit des *indischen* und *stillen Oceans*. Sie nehmen in diesen Meeren ein grofses Areal ein.

45) Nirgends zeigt sich der wichtige Einflufs des or-

ganischen Reiches auf das unorganische mehr, als bei der Abscheidung des Kalkes aus dem Meere durch Seethiere.

46) Die Korallenthiere bauen ihre Steingerüste nur aus dem im Meerwasser aufgelösten kohlensauren Kalke, und zwar nur da, wo es am klarsten und reinsten ist.

47) Viele, wahrscheinlich alle *europäische* Kreidefelsen bestehen aus mikroskopischen Korallenthieren mit Kalkschalen und andere mit Kieselschalen.

48) Spuren ähnlicher Verhältnisse lassen sich bis in den Oolithenkalk und Bergkalk verfolgen.

49) Die Korallenthiere bauen nicht hoch über einander gehäufte Lagen, und nicht über die Oberfläche des Meeres.

50) Sie können nicht in gröfserer, als in etwa 200 F. Tiefe leben.

51) Keine der Bedingungen, unter welchen Abscheidung des kohlensauren Kalks aus Gewässern erfolgt, findet im Meere statt.

52) Ein Verlust des Meeres an Wasser durch Verdunstung ist nicht denkbar, ohne dafs nicht der Verlust durch Meteorwasser wieder gedeckt wird.

53) Der Absatz des kohlensauren Kalks aus dem Meerwasser knüpft sich an die Zuführung desselben durch die Flüsse.

54) Dieser Absatz erfolgt nicht durch Verflüchtigung der Kohlensäure.

55) Freie Kohlensäure scheint ein wesentlicher Bestandtheil im Meere zu sein.

56) Die Annahme, das Meer habe in früheren sedimentären Perioden mehr kohlensauren Kalk enthalten, wie heut zu Tage, ist nicht statthaft.

57) Erfolgten die Kalk-Absätze durch organische Thätigkeit, so konnten lange Zeiträume verfliefsen, in denen die Kalk-Bildungen stille standen.

58) Die Austern und die mikroskopischen Panzerthiere sind mit Pumpwerken von aufserordentlicher Thätigkeit und Ergiebigkeit zu vergleichen.

59) Das organische Leben entzieht dem Meerwasser auch Kieselsäure.

Digitized by

60) Die bisher beobachteten oceanischen mikroskopischen Formen sind in weit überwiegender Menge die kieselschaligen.

61) Durch die Wirkung des Organismus kommen die in den geringsten Quantitäten im Meere vorhandenen Substanzen zur Abscheidung.

62) In der kleinen Wirkungssphäre eines Infusionsthierchens wird eine grofse Menge Material in kurzer Zeit verarbeitet.

63) In den Infusorien ist weder Magnesia, noch eine andere Erde ein Begleiter der Kieselsäure.

64) Die Magnesia scheint untauglich zu den Skeletten der Infusionsthierchen. Diese können nur den kohlensauren Kalk, die Kieselsäure und das Eisenoxyd assimiliren.

65) Die Meerespflanzen, wie die Meeresthiere und besonders die kleinsten unter diesen, sind die immer thätigen Sammler der Bestandtheile des Meeres, und hinterlassen nach ihrem Tode grofsartige unorganische Bildungen.

Digitized by Google

Berichtigungen und Zusätze.

S. 347. Z. 16 v. o. Der Nachsatz: „denn wenn eine Auflösung eines alkalischen Silicats mit kohlensaurem Kalke, selbst in der Kälte, in Berührung kommt, entsteht durch Austausch der Säuren, Kalksilicat und kohlensaures Alkali“ fällt weg, da Kuhlmann sich geirrt hat. S. S. 835.

S. 481. Z. 20 v. o. l. 9,36 Fluor statt 9,36 Wasser.

S. 482 nach Cronstedtit

Periklin, Petalit,		
Tetartin, Orthoklas		
Oligoklas, Porcellanit,		
Labrador und Anorthit	Spuren von Fluor	Breithaupt und Harkort *)

*) Poggend. Annal. Bd. IX. S. 179.

S. 513. Z. 4 v. o. Kalksilicat statt Kalisilicat

S. 513. Z. 23 v. o. der Satz: „durch gegenseitige Zerlegung dieses Lithionsilicats und des vorhandenen Kalkcarbonats wird indefs, nach Kuhlmann, Kalksilicat restituirt und kohlensaures Lithion gebildet,“ fällt weg, da es, nach S. 835, ein irriger Schlufs ist.

S. 528. Z. 6 v. u. ist nach „Jene findet er“ einzuschalten „als zusammengesetzte Silicate“

S. 545. Z. 8. v. u. fällt „allgemeinen“ weg.

„ Z. 5. v. u. ist hinzuzufügen: „Wie es sich mit dem höchst schwerlöslichen schwefelsauren Baryt und Strontian verhält, davon unten.“

S. 549. Z. 15 v. o. ist nach „so ist man“ einzuschalten: „wenn keine Cultur auf den Bergen stattfindet und daher kein Dünger hingeführt wird;“

S. 554. Z. 18 v. o. ist nach „obigen“ einzuschalten: „süfsen“

S. 555. Z. 15 v. o. ist nach „sind“ einzuschalten: „da auf ihnen nur Wald-Cultur stattfindet,“

S. 843 im Columnen-Titel Kalicarbonat statt Kalkcarbonat.

Sollte sich noch etwas zu berichtigen und zuzusetzen finden, so wird diefs im zweiten Bande nachgetragen werden.

Bonn, gedruckt bei Carl Georgi.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 107 358 624

Digitized by Google

Digitized by Google